



Sujet Des Examens

SMC 5

exosup.com

Clubnajah2013@gmail.com
www.clubnajah.blogspot.com
www.facebook.com/succes.club

2015-2016

Épreuve : techniques spectroscopiques d'analyse
Examen
(Durée : 1h30)
(Documents autorisés : tableaux RMN ^1H , ^{13}C et IR)

QUESTION I

Quel est le principe de la spectrométrie de masse ?

1) Ce qui se passe dans la source.

2) Rôle de l'analyseur.

3) Pourquoi on travaille a basse pression en spectrométrie de masse par impact électronique (IE).

4) Pourquoi on travaille a haute pression en spectrométrie de masse par ionisation chimique(CI).

5) Rôle du gaz réactant NH_3 en spectrométrie de masse par ionisation chimique(CI).

6) Donner un exemple de réarrangement de Maclafferty, d'une molécule contenant un atome d'azote.

7) Donner un exemple de rétro Diels Alder.

8) Donnez un exemple de molécules qui n'absorbent pas dans la spectroscopie IR (justifier votre réponse).

9) Attribuez les valeurs des constantes de couplages(J) aux molécules correspondantes et justifier votre réponse :

$J = 2\text{Hz}, 7\text{Hz}, 12\text{Hz}$ et 16Hz

a) $J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}} = \dots\dots\text{Hz}$

c) $J_{\text{CLCH}=\text{CHCL}} (\text{cis}) = \dots\dots\text{Hz}$

b) $J_{\text{CLCH}=\text{CHCL}} (\text{trans}) = \dots\dots\text{Hz}$

d) $J_{\text{HC}=\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}} = \dots\dots\text{Hz}$

QUESTION II

Définissez :

1) Couplage homolytique (donner un exemple).

2) Couplage hétérolytique (donner un exemple).

+CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

- 3) Couplage à longue distance (donner un exemple).

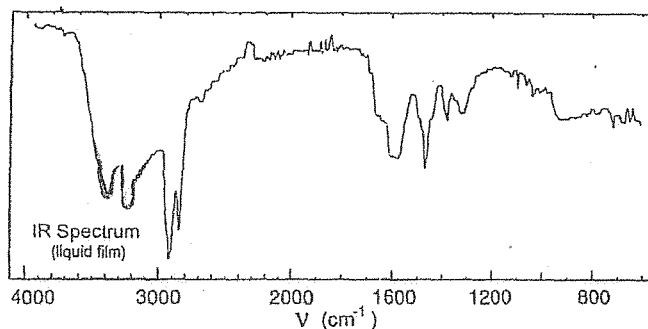
.....

- 4) Effet bathochrome .

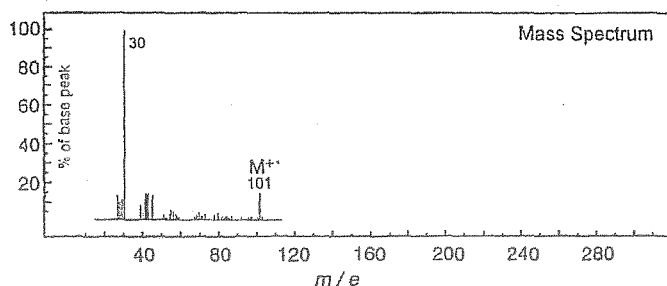
.....

QUESTION III

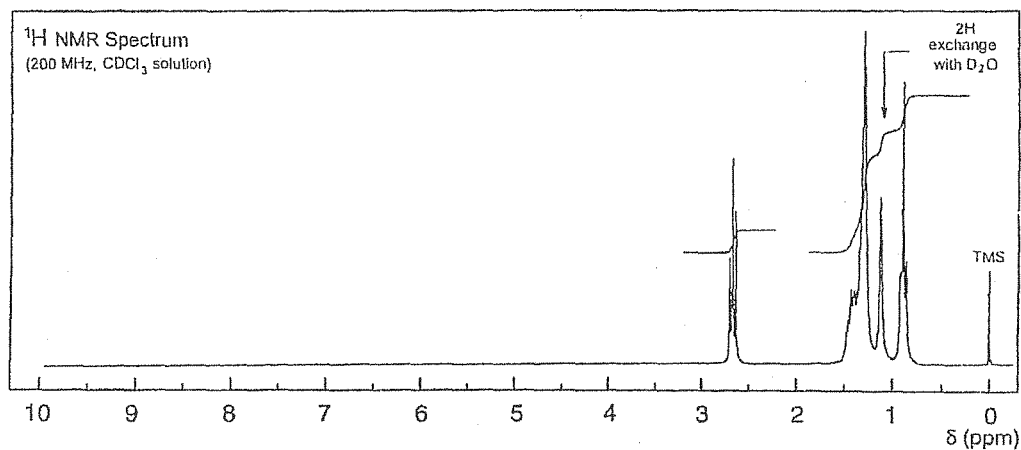
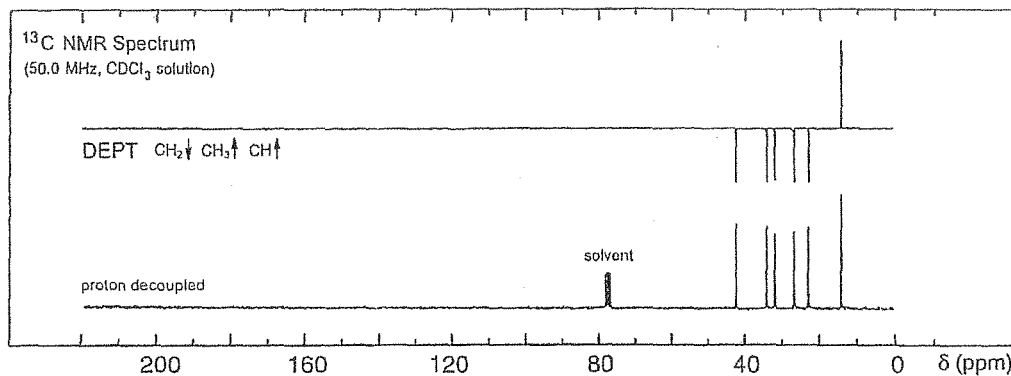
Identifier le composé 1 dont les caractéristiques spectroscopiques sont ci-jointes (Justifier vos attributions).



COMPOSE 1

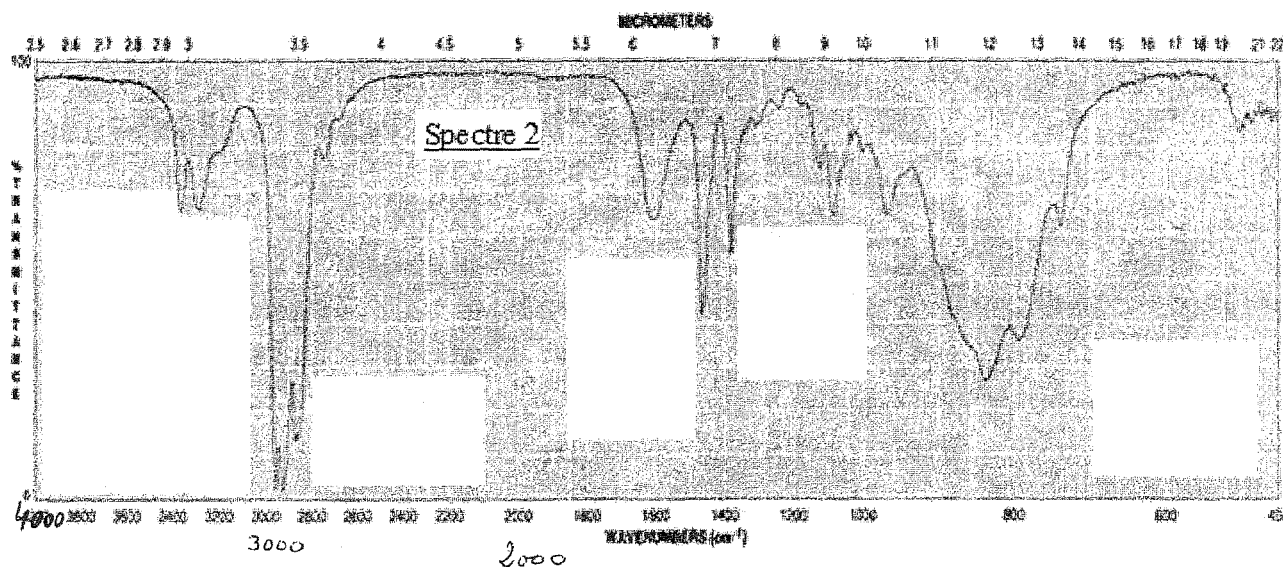
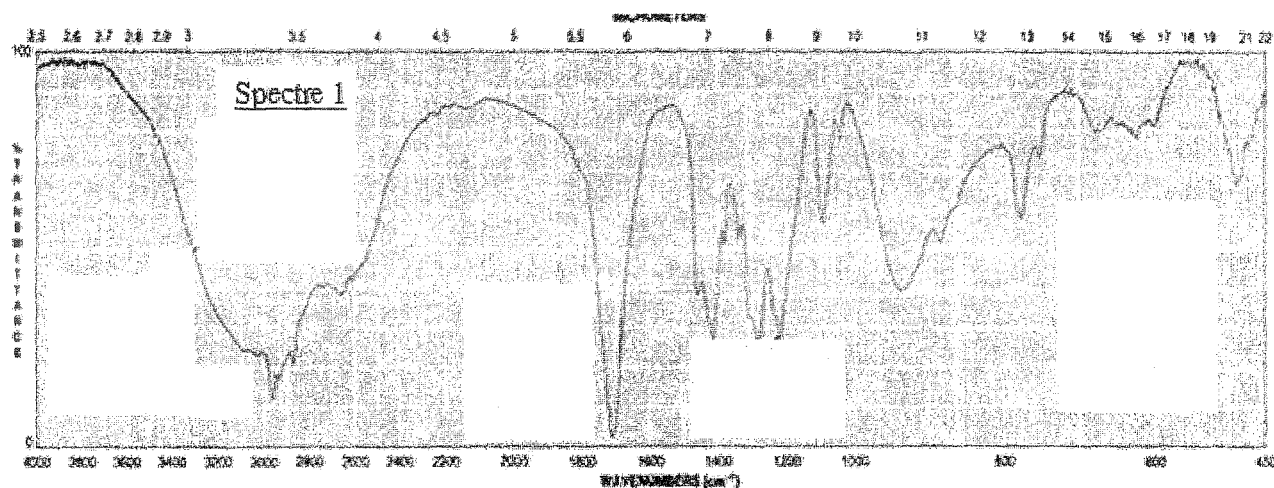
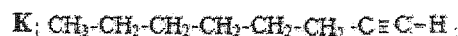
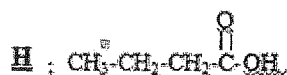
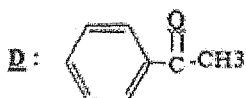
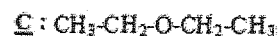
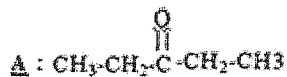


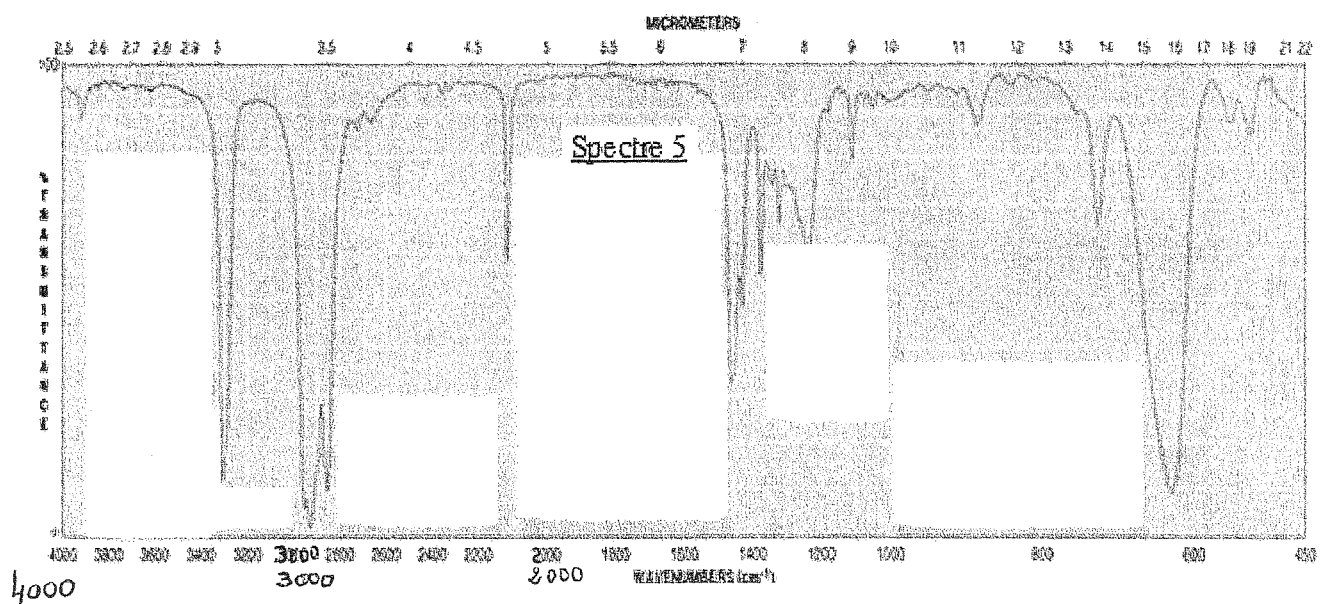
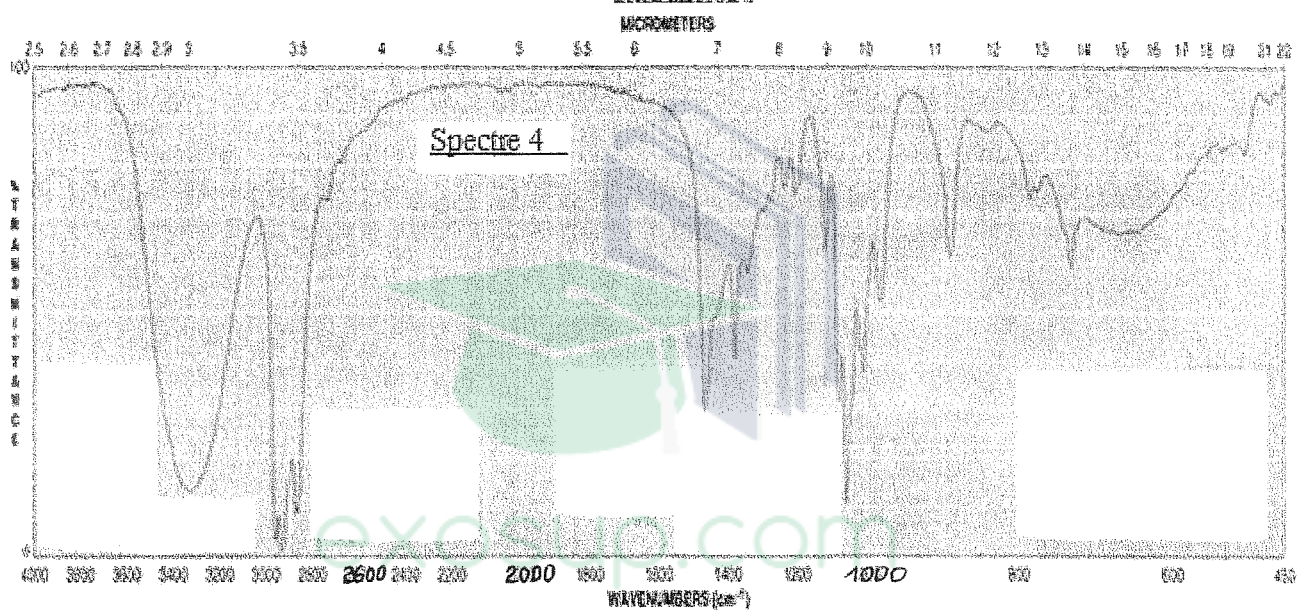
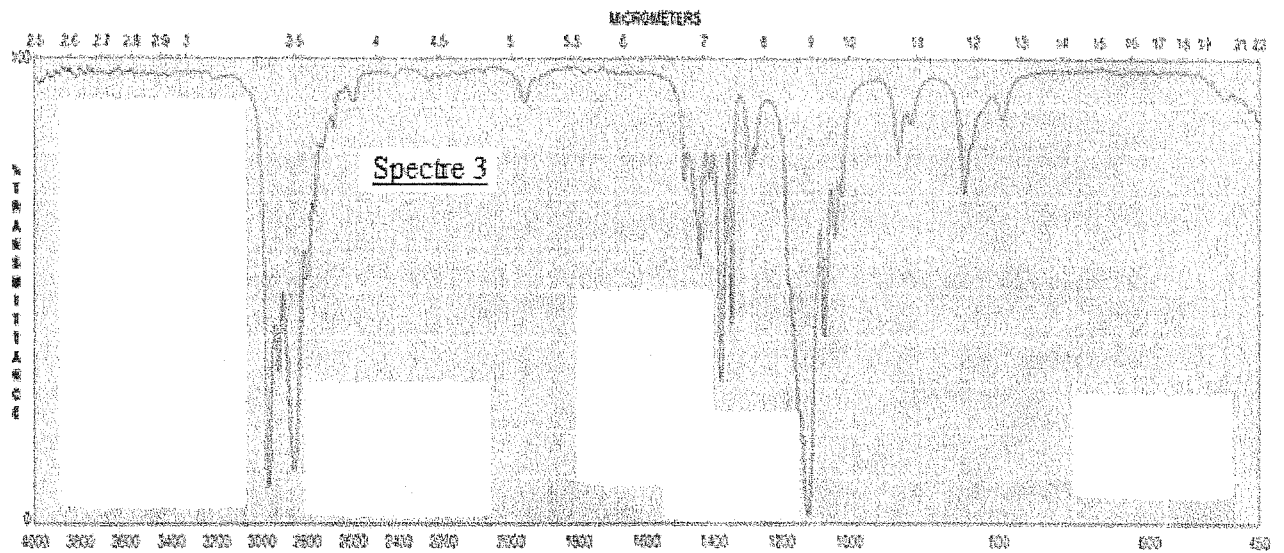
Pas d'absorption significative en U.V au dessus de 220.



QUESTION IV

1) Attribuer les molécules A, B, C, D, E, F, J, H et K ci-dessous aux spectres infra-rouges correspondants (justifier votre réponse).





Examen
Cinétique chimique
Durée 45 min

Exercice 1

Soit à 25°C, la réaction : $A + B \rightarrow P$ avec $k = 2,5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.

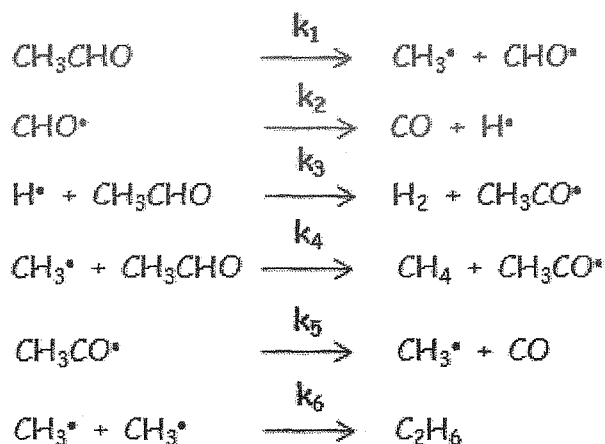
On introduit à $t = 0$, dans un volume de 500 ml et sous pression atmosphérique, $n_A = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ du composé A et $n_B = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ du composé B.

- 1°) Calculer le temps nécessaire pour décomposer 40% du composé A.
- 2°) Calculer la vitesse initiale.

Exercice 2 :

Soit la réaction de décomposition de l'éthanal : $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$

Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant :



CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

- 1°) Quels sont les radicaux libres porteurs de chaîne.
- 2°) Etablir la loi de vitesse de la réaction
- 3°) Calculer la constante de vitesse k en précisant son unité

On donne : $\frac{k_1}{k_6} = 5,3 \cdot 10^{-23} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $k_2 = 4,2 \cdot 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Examen SMC S5
Module : Cinétique et Catalyse
(Catalyse)

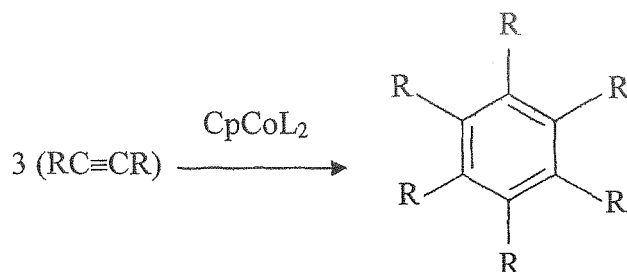
CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

I/ Caractériser les complexes suivants :

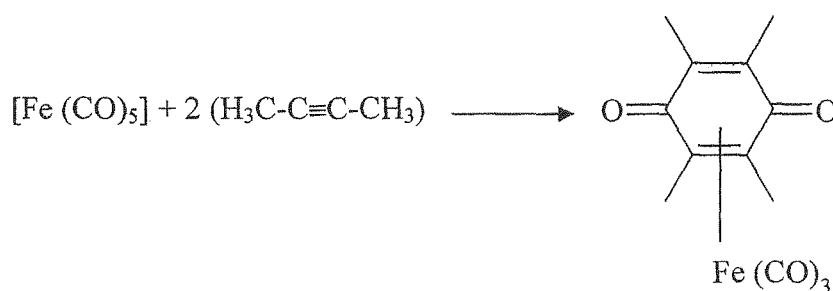
- $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4$
- $\text{FeIr}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_7$
- $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$
- $\text{Mo}(\text{H}_2\text{C-CH=CH}_2)(\text{CO})_3(\text{Cp})$

II/ Cyclotrimérisation catalytique d'alcynes par les complexes de Métaux de Transition :

- 1) Proposer un mécanisme pour la réaction catalytique ci-dessous, en donnant pour chaque étape le nom de la réaction, les caractéristiques des complexes intermédiaires et les variations ΔNE , ΔNV et ΔNC .

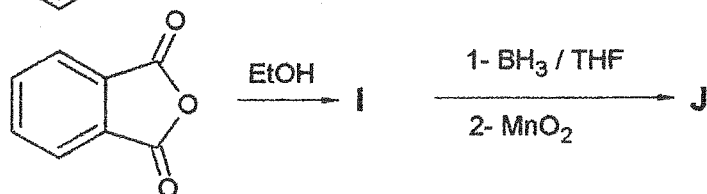
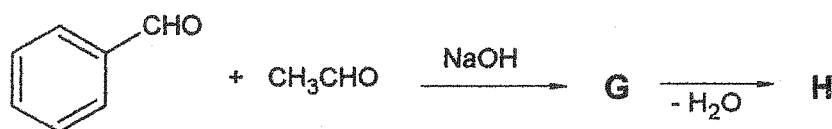
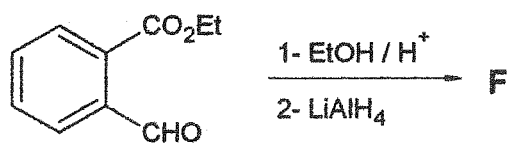
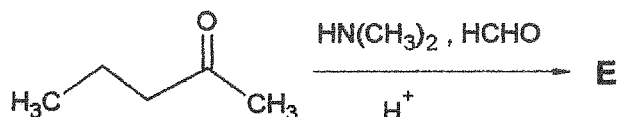
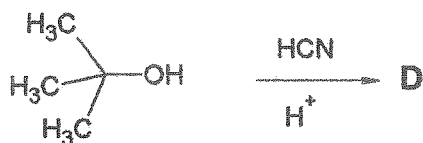
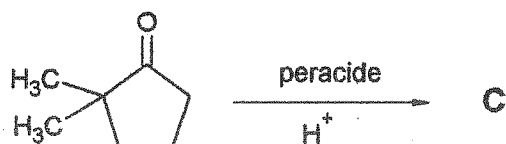
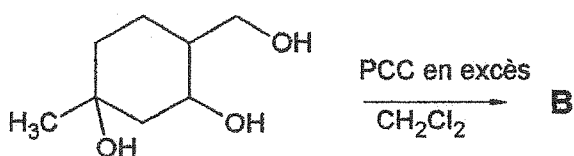
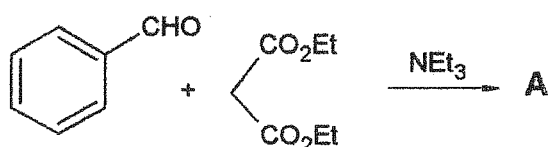


- 2) La même réaction avec le complexe pentacarbonyle de Fer est stœchiométrique et conduit à un autre produit : Expliquer le mécanisme.



Examen chimie organique fonctionnelle
(1h30min)

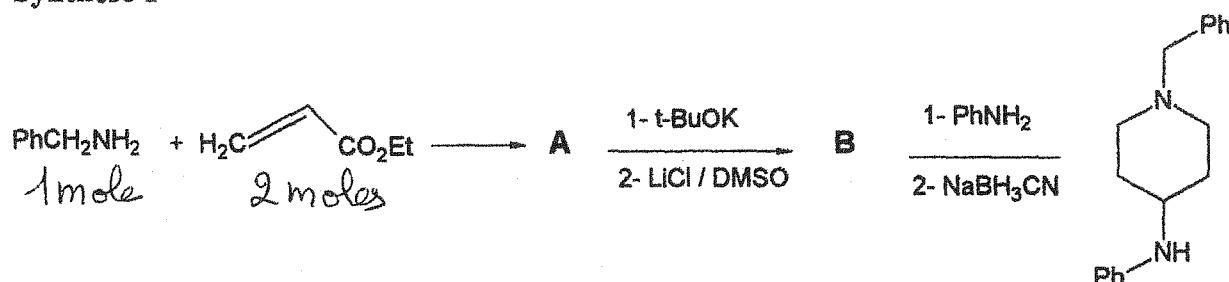
1- Donner les structures des composés A à J. Les mécanismes ne sont pas demandés.



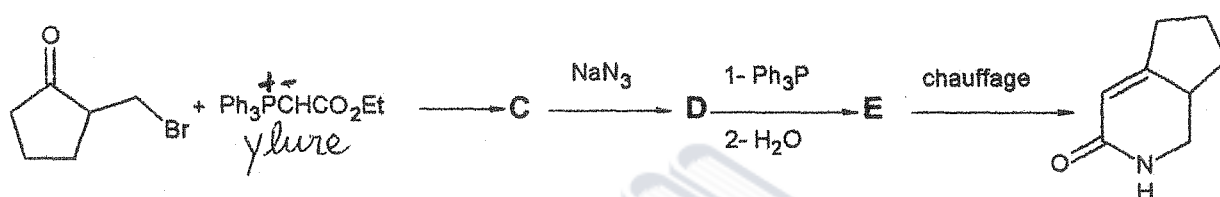
CLUB NAJAH
UCO.FS.ELJADIDA
LE PRESIDENT

2 - Compléter les schémas de **synthèse 1** et de **synthèse 2** en détaillant les mécanismes de chaque étape.

Synthèse 1



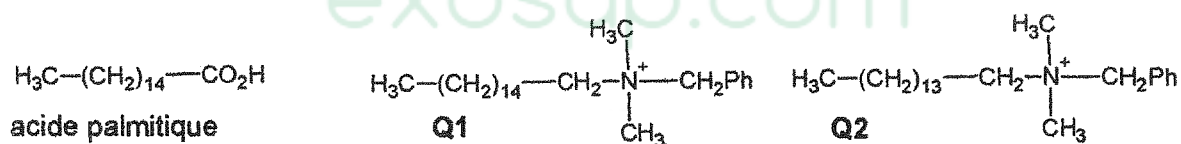
Synthèse 2



3 - Stratégie de synthèse



Proposer une méthode de synthèse pour **Q1** et **Q2** à partir de l'acide palmitique



4- Donner un exemple avec mécanisme de chaque réaction ci-dessous :

- Annélation de Robinson
- Réaction de Balyis - Hilman
- Réaction de Swern
- Réaction de Gabriel

Nom : Prénom :
CNE : N°examen : Local :

UNIVERSITE CHOUAIB DOUKKALI
FACULTE DES SCIENCES

Année Universitaire 2014/2015

EL JADIDA

Examen électrochimie SMC5 (Février 2015)

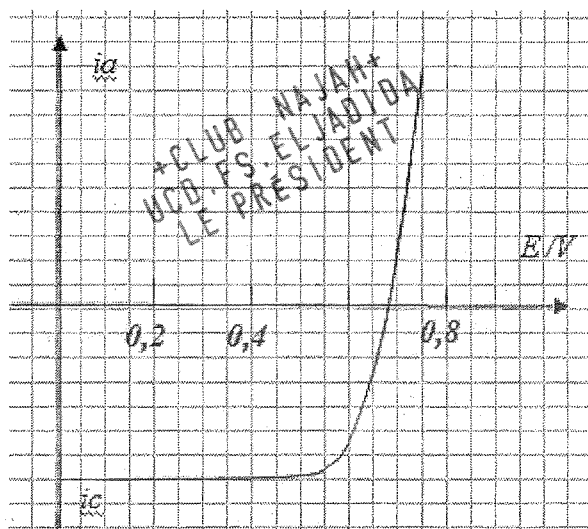
Titration ampérométrique (l'orfèvrerie)

L'argenture consiste à déposer une couche du métal argent sur un objet, lui donnant une belle surface brillante. Le bain est une solution ionique de cyanure d'argent contenant les ions Ag^+ et CN^- . Pour une bonne qualité d'argenture, le bain doit avoir une concentration minimale en ion argent de 0,25 mol/L.

Pour contrôler la concentration des ions argent d'un bain électrolytique, noté S, on procède à un dosage ampérométrique.

On prélève $V = 5 \text{ mL}$ de la solution S, que l'on dilue 10 fois (solution S_1). Puis on dose un volume $V_1 = 25 \text{ mL}$ de cette solution diluée S_1 . On réalise le dosage avec une solution **titrante de chlorure de sodium** ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

La courbe $i = f(E)$ de la solution S_1 est représentée par la figure ci contre. L'électrode de travail est un fil d'argent.



1) Définir ce qu'un dosage ampérométrique.

.....
.....
.....
.....

2) Indiquer les réactions des branches anodique et cathodique de la courbe I-E ci-dessus.

	Réaction électrochimique
Branche anodique	
Branche cathodique	

3) Le système Ag^+ / Ag est il rapide ? Justifier.

.....
.....
.....
.....
.....

$$(E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}).$$

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

$$\text{Ag} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{AgCl} + \text{e}^- \quad E^0 = 0.222 \text{ V}$$

Courbe $i = f(V_{Cl-})$ pour $E_1=0,1$ V	Courbe $i = f(V_{Cl-})$ pour $E_2=0,5$ V

CNE.....Nºexamen.....Local.....

8) Sachant que le volume de la solution titrante à l'équivalence est $V_{\text{eq}} = 7,0 \text{ mL}$, exprimer la concentration $[\text{Ag}^+]_{\text{S1}}$ de la solution diluée dosée en fonction de V_{eq} , C et V_1 . Calculer sa valeur.

.....

.....

.....

.....

.....

9) Exprimer la concentration $[Ag^+]$ de la solution S du bain d'argenture en fonction de $[Ag^+]_{S1}$ et calculer sa valeur.

.....

.....

.....

.....

10) Cette concentration est-elle suffisante pour continuer l'opération d'électrolyse ?

.....

.....

.....

.....

Détermination du produit de solubilité du chromate d'argent

Afin de réaliser une pile, on constitue deux demi-piles qu'on relie à l'aide d'un pont électrolytique. La demi-pile (1) est constituée d'une lame d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent de concentration 0.2 mol.L^{-1} . La seconde est constituée d'une lame d'argent plongeant dans une solution de chlorure d'argent saturée.

1. L'électrode (1) est le pôle positif de cette pile, et la force électromotrice de la pile est $E=0.25V$. Déterminer les valeurs des potentiels des deux électrodes.

[illegible]

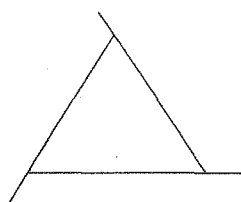
Session de rattrapage
Épreuve de Chimie Théorique

Durée: 1h30

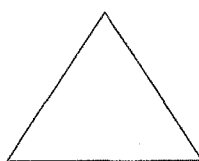
+CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

- I. 1) Calculer le commutateur $[a, a^+]$ avec $a = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(x + \frac{d}{dx}\right)$ et $a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(x - \frac{d}{dx}\right)$.
- 2) Évaluer le produit $\Delta_x \Delta p_x$ avec $\langle x^2 \rangle = \frac{1}{2\alpha}$ et $\langle p_x^2 \rangle = \frac{\alpha \hbar^2}{2}$
- 3) Déterminer l'action de l'hamiltonien $H_{spin}^0 = 2\mu_B \frac{B}{\hbar} (s_{1z} + s_{2z})$ sur les fonctions d'onde suivantes:
- a) $\alpha(1)\alpha(2) >$; b) $\alpha(1)\beta(2) >$; c) $\beta(1)\alpha(2) >$; d) $\beta(1)\beta(2) >$
en indiquant les fonctions propres et les valeurs propres.
- 4) a) En utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer, donner l'expression de l'hamiltonien de lithium ($z=3$) en unités atomiques.
b) Donner l'expression de la fonction d'onde de l'atome de lithium ($z=3$) à l'état fondamental.
c) Écrire l'équation de Schrödinger.
- II. 1) a) Donner tous les termes spectraux de la configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$.
b) Classer les termes spectraux en énergie croissante.
c) Indiquer le terme spectral qui représente l'état fondamental.
- 2) On considère une particule ponctuelle de masse m susceptible de se déplacer à l'intérieur d'une sphère de rayon a . L'énergie E a pour expression $V_{(R)} = 0$ pour $0 < r \leq a$ et $V_{(R)} = \infty$ pour $r > a$.
- a) Écrire l'équation de Schrödinger indépendant du temps en coordonnées sphériques.
b) Vérifier qu'il existe des solutions de la forme $\psi = \frac{N \sin kr}{r}$; N et k sont des constantes réelles.
c) Exprimer l'énergie totale en fonction de k . On donne $\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right)$.
- 3) Donner le nom du groupe ponctuel de symétrie de chaque molécule représentée ci-dessous, en précisant les éléments de symétrie principaux et l'axe de référence choisi.

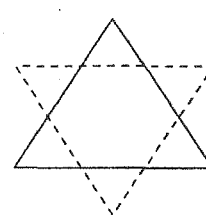
a)



b)

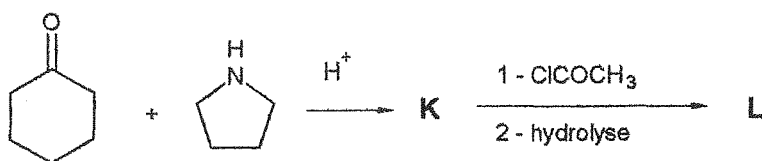
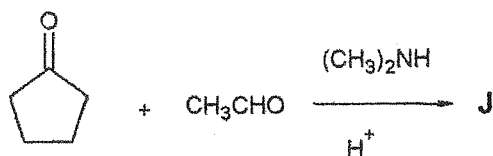
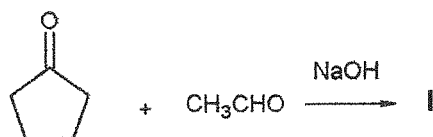
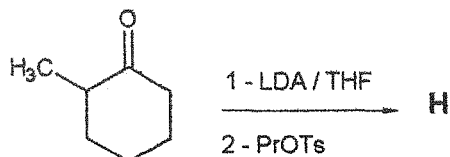
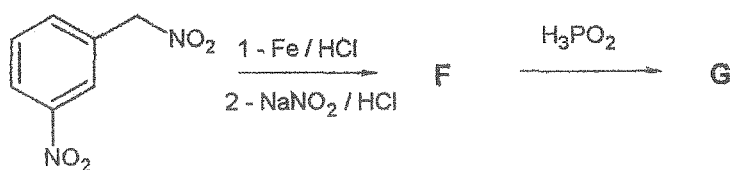
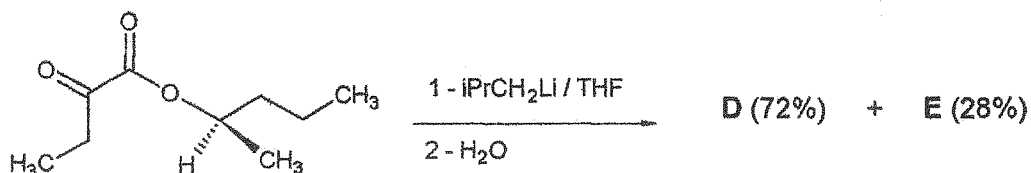
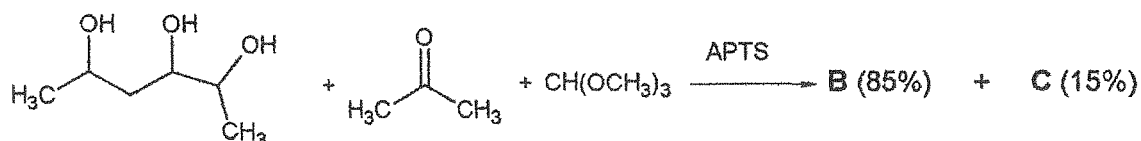
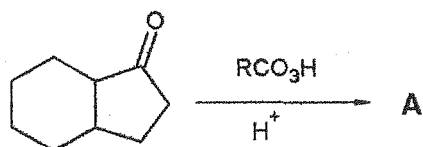


c)



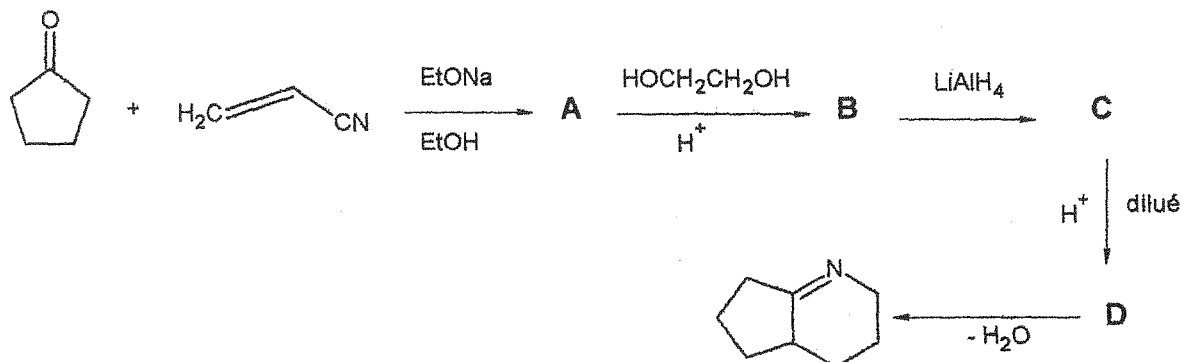
Examen chimie organique fonctionnelle (rattrapage)
(1h30min)

1- Donner les structures des composés A à L. Les mécanismes ne sont pas demandés.

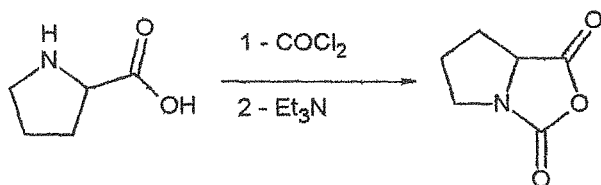
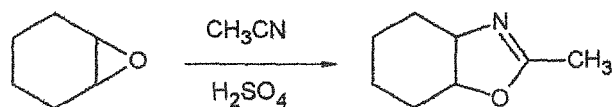
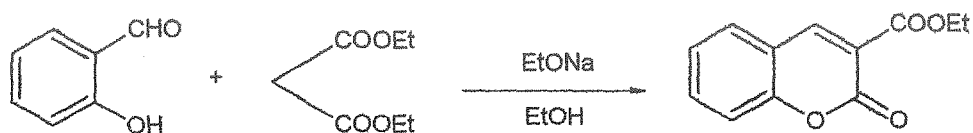
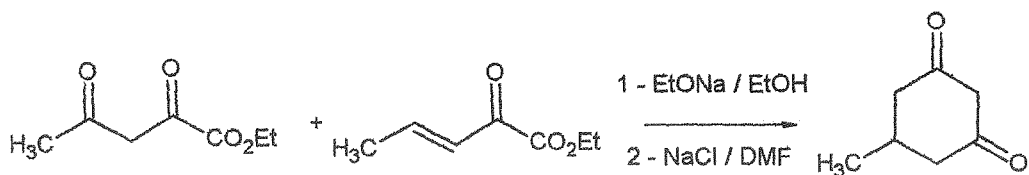


+CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

2 - Compléter le schéma de synthèse ci-dessous en détaillant les mécanismes de chaque étape.



3 - Proposer un mécanisme pour chaque transformation ci-dessous.



4- Donner un exemple avec mécanisme de chaque réaction ci-dessous :

- Réarrangement d'Hofmann
- Réarrangement de Beckman
- Réaction de Stetter
- Réaction de Bott

Épreuve : techniques spectroscopiques d'analyse
Rattrapage
(Durée : 1h30)

(Documents autorisés : tableaux RMN ^1H , ^{13}C et IR)

QUESTION I

1) Quel est le rôle du champ magnétique B_0 en RMN.

.....

2) Quel est le rôle du champ magnétique B_1 en RMN.

.....

3) Définissez : couplage homolytique (donner un exemple).

.....

4) Définissez : couplage hétérolytique (donner un exemple).

.....

.....

5) Définissez : couplage à longue distance (donner un exemple).

.....

.....

6) Déterminer l'allure du pic moléculaire M, M+2 et M+4 pour la molécule ci-dessous.



.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

7) Attribuez les valeurs des constantes de couplages(J) aux molécules correspondantes et justifier votre réponse :

$J = 2\text{Hz}, 7\text{Hz}, 12\text{Hz}$ et 16Hz

a) $J_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}} = \dots\dots\text{Hz}$

c) $J_{\text{CLCH}=\text{CHCL}} (\text{cis}) = \dots\dots\text{Hz}$

b) $J_{\text{CLCH}=\text{CHCL}} (\text{trans}) = \dots\dots\text{Hz}$

d) $J_{\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{Cl}} = \dots\dots\text{Hz}$

1) Donnez le déplacement chimique et l'attribution des trois singulets.

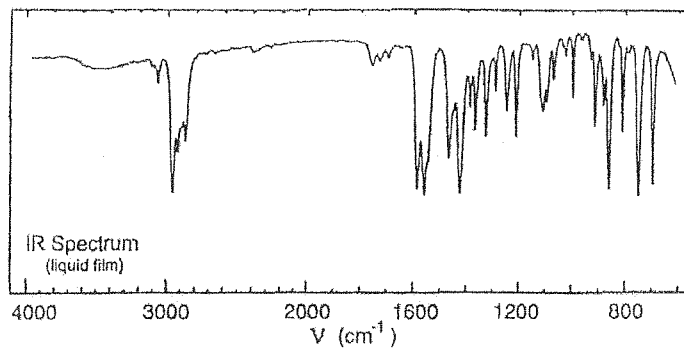
2) A quels protons correspondent les massifs A, D et G ? Expliquez l'allure de ces massifs.

3) Représentez schématiquement le spectre d'une expérience de double irradiation dans laquelle serait irradié le massif G.

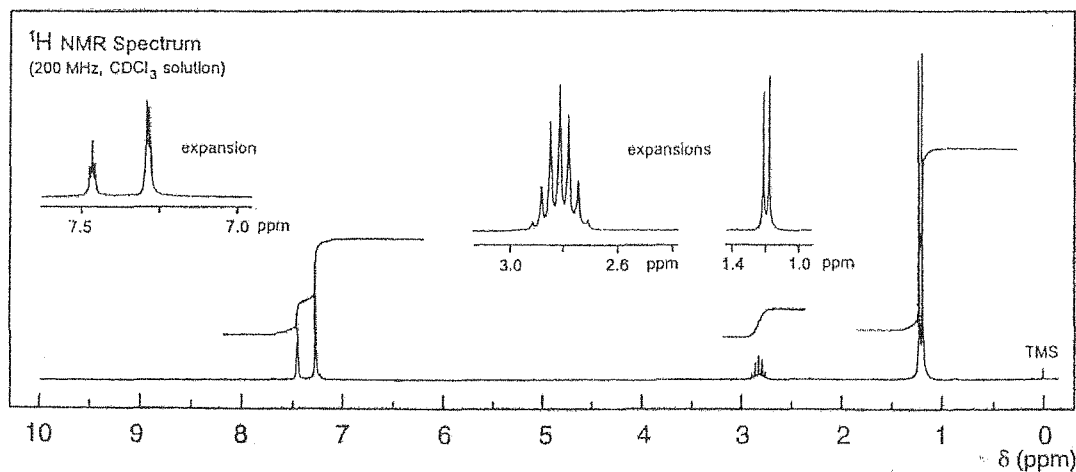
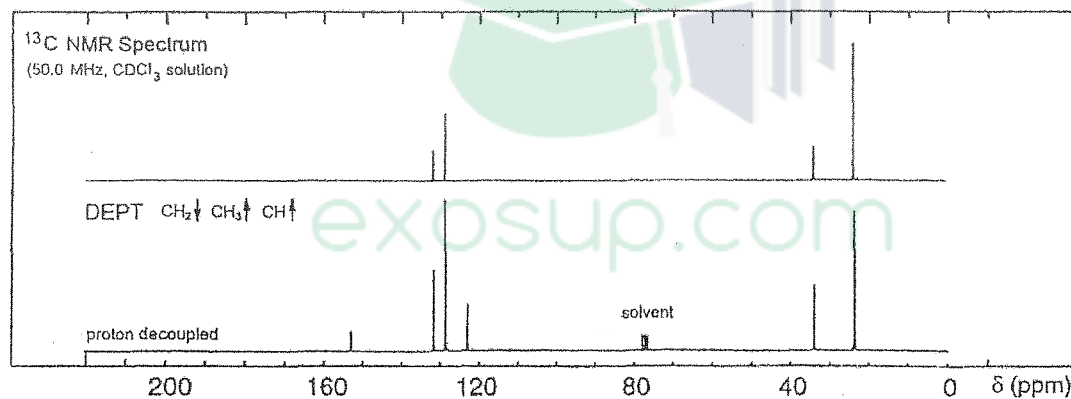
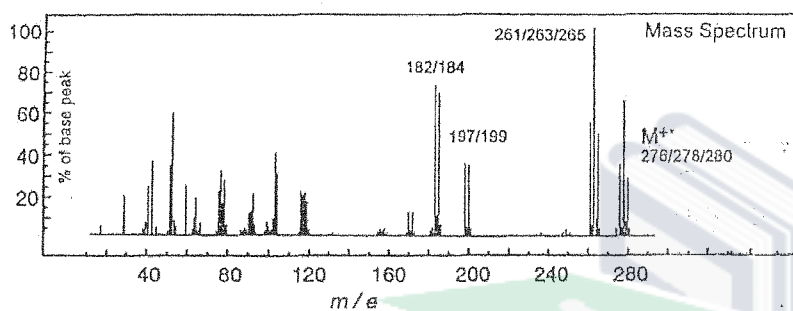


QUESTION III

Identifier les composés 1 et 2 dont les caractéristiques spectroscopiques sont ci-jointes (Justifier vos attributions).

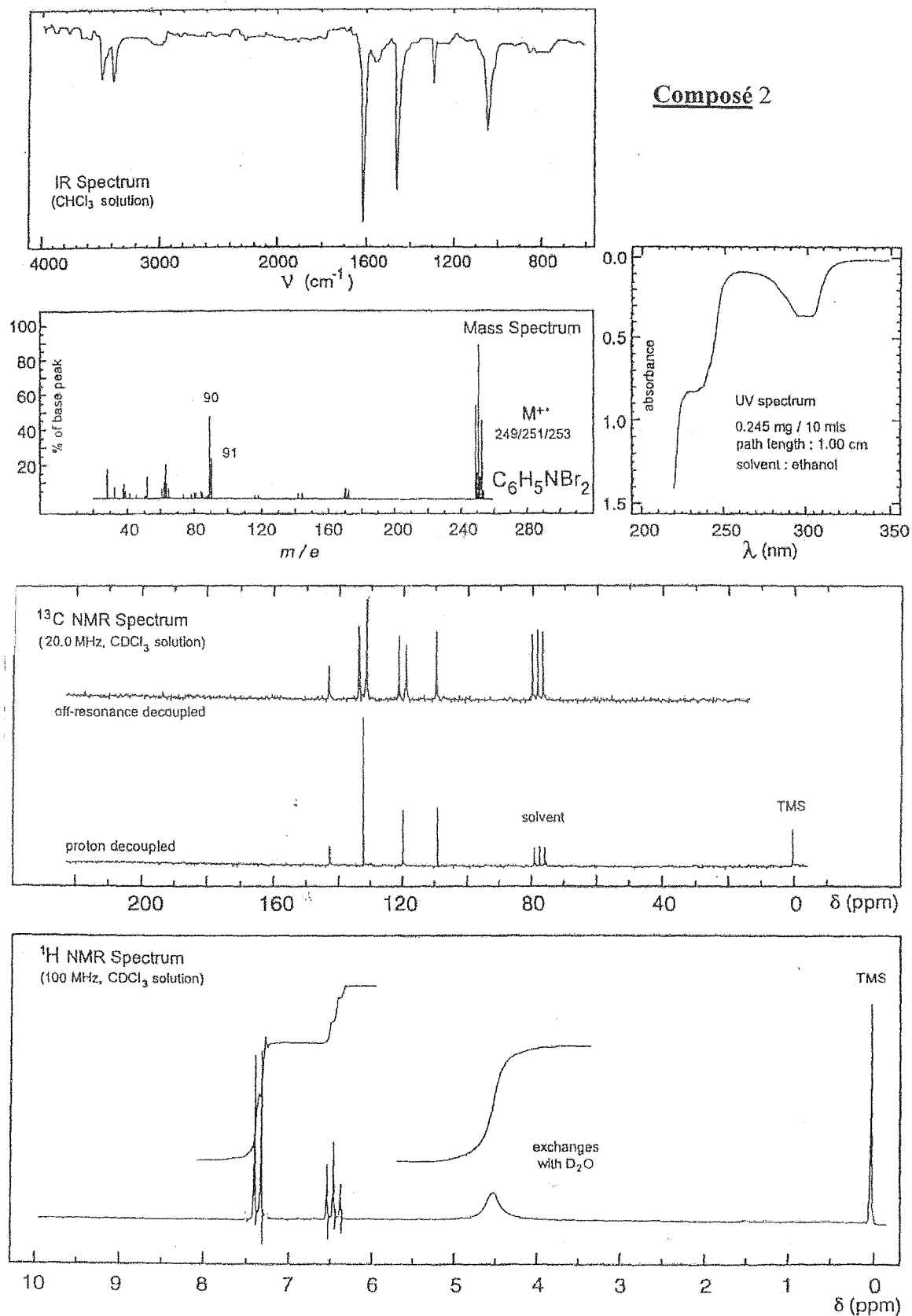


Composé 1



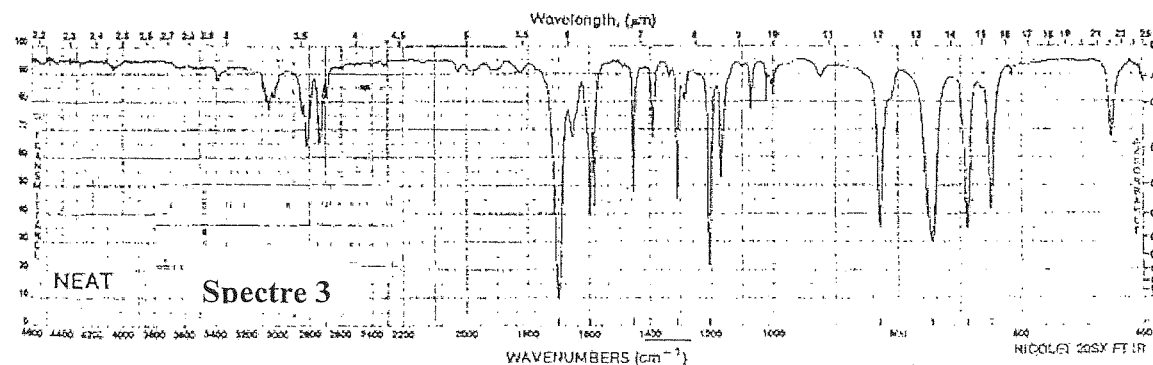
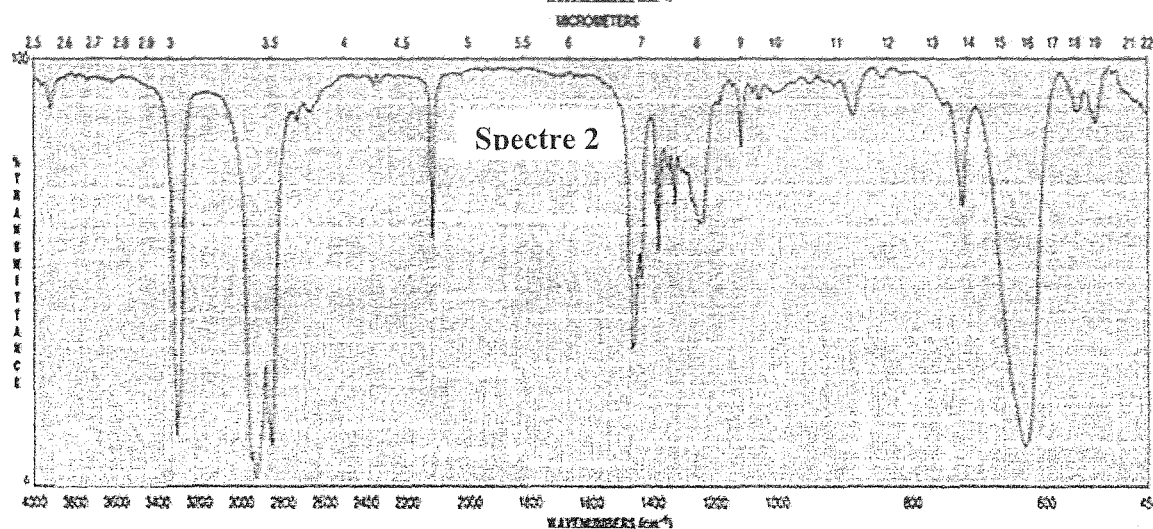
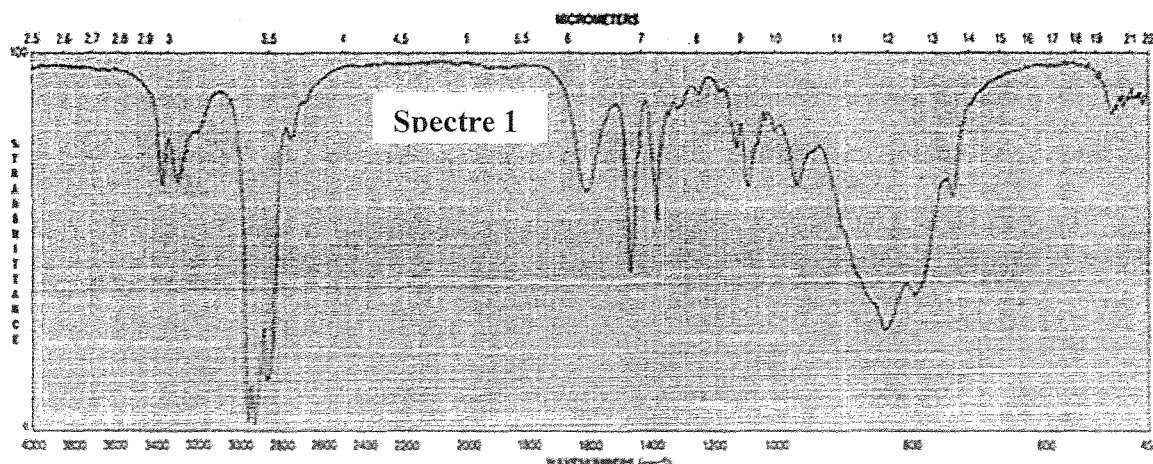
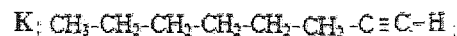
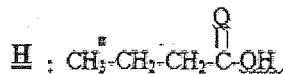
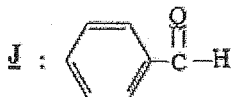
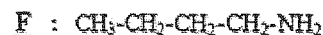
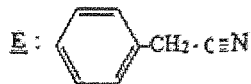
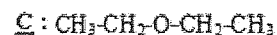
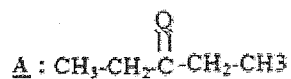
CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

Composé 2



QUESTION IV

- 1) Attribuer les molécules A, B, C, D, E, F, J, H et K ci-dessous aux spectres infra-rouges correspondants (justifier votre réponse).



Nom : Prénom : C.N.E.

Quand le potentiel devient supérieur à 70 mV, la densité de courant chute brutalement. Nommer le phénomène qui se produit et indiquer ce qui se passe à la surface du métal

.....

Calculer les valeurs du potentiel de corrosion, E_{cor} , et de la densité, J_{cor} .

.....

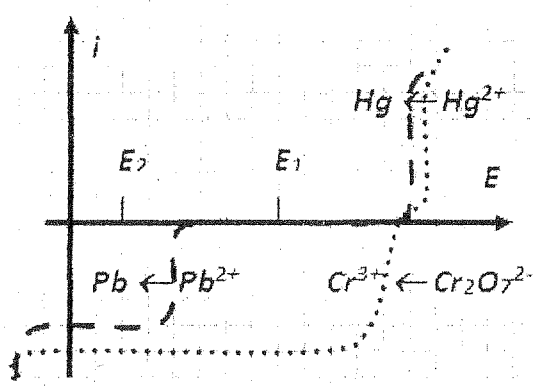
Exprimer la vitesse d'usure de cet alliage v_{usure} (en cm / s) en fonction de j_{cor} , M , ρ et F

.....

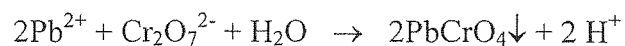
Calculer v_{usure} en $\mu\text{m}.\text{an}^{-1}$ dans ce milieu.

.....

La figure ci-dessous rassemble les courbes i - E représentant l'électroactivité d'une solution de nitrate de plomb et celle d'une solution de bichromate de potassium. L'échelle d'intensité entre les deux courbes n'est pas respectée.



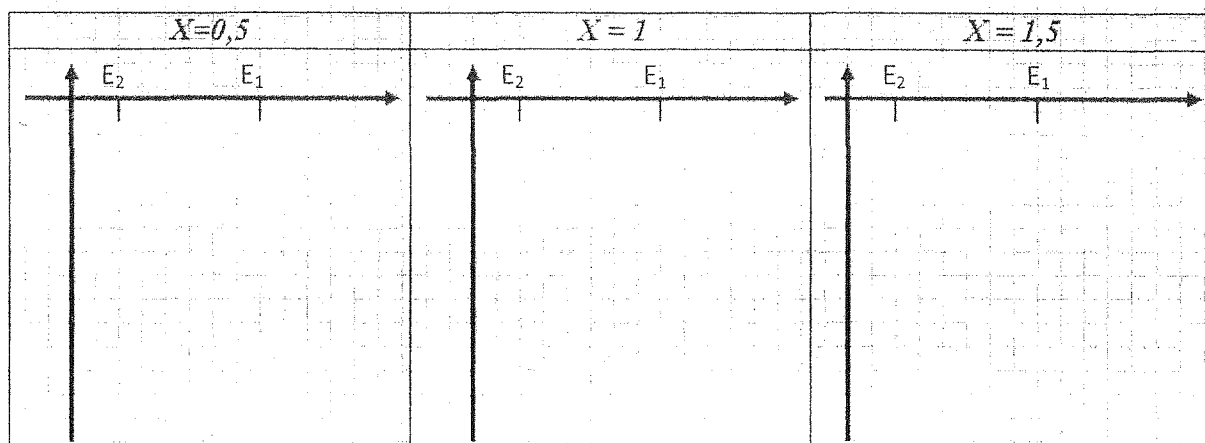
On désire doser par ampérométrie la teneur en plomb d'une eau. Pour cela on introduit dans une cellule 25 mL de cette eau et on plonge trois électrodes (Pt, Hg et ECS). A l'aide d'une micropipette on injecte, dans la cellule, une solution de bichromate de potassium $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. La réaction du dosage est :



Rappeler les caractéristiques d'une réaction support d'un dosage...

.....

Tracer des courbes intensité-potential pour les taux d'avancement de la réaction suivants :
 $x = 0,5$; $x = 1$ et $x = 1,5$



Déduire des courbes i - E l'allure des courbes de titrages ampérométriques $i = f(V_{aj})$ aux potentiels E_1 et E_2 .

$i = f(V_{aj})$ au potentiel E_1	$i = f(V_{aj})$ au potentiel E_2

La valeur du point équivalence change-elle en fonction du potentiel E_1 ou E_2 ? justifier

.....

.....

.....

.....

Choisissant le potentiel E_2 ; le volume obtenu à l'équivalence est $V_{eq} = 95 \mu L$. calculer le titre de la solution contenant le plomb.

.....

.....

.....

.....

On donne : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$; densité $\rho \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$: (Ni) = 8,9 ; (Zn) = 7,1

- $E^\circ(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$: système rapide
- $E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$: système rapide
- $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$: $E_1^0 = 0,34 \text{ V}$: système rapide
- $E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$: système lent
- $E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$: système lent

Masse molaire (g/mol) Ag : 107,87 ; Ni : 58,71 ; Zn = 65,4

UNIVERSITE CHOUAIB DOUKKALI
FACULTE DES SCIENCES

Année Universitaire 2014/2015

EL JADIDA

Examen électrochimie SMC5 (Janvier 2014)

I) Les piles

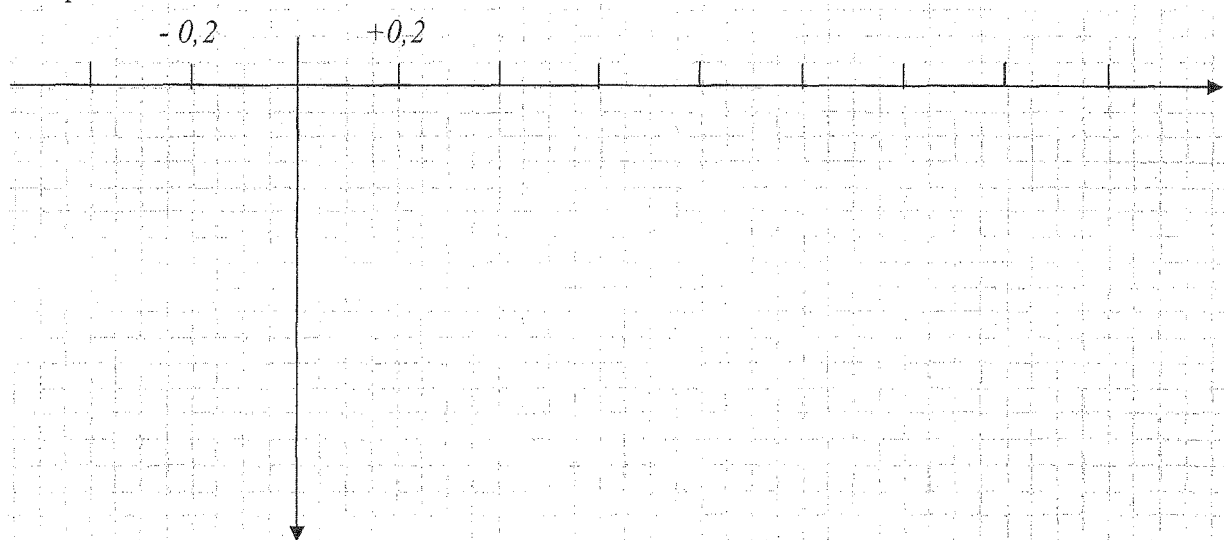
Soit la pile $(-) \text{Ni(s)} / \text{Ni(OH)}_2(\text{s}) \text{ saturé} // \text{Cu}^{2+} 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} / \text{Cu(s)} (+)$. Sa force électromotrice est $e = 0,68 \text{ V}$. Donner l'expression du produit de solubilité K_s de $\text{Ni(OH)}_2(\text{s})$ en fonction de e et calculer sa valeur.

+ CLUB NAJAH +
UCD FS ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

II) Les courbes I-E

Un minerai de cuivre (2,3532 g) ne contient comme impuretés que du nickel et de l'argent. Ce minerai est attaqué par voie acide (pour donner les ions métalliques correspondant) puis dilué à 100 mL (pH = 1).

1) Représenter la courbe i - E d'une électrode de platine plongeant dans cette solution (les concentrations en ions métalliques sont supposées être $< 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Il n'est pas demandé à respecter l'échelle des intensités.



On sépare cette solution en deux et on effectue sur platine deux électrolyses à potentiel constant :

- à $0,6 \text{ V/ENH}$, jusqu'à avoir une intensité nulle. L'augmentation de poids de l'électrode est de $0,1770 \text{ g}$.
- à 0 V/ENH , jusqu'à avoir une intensité nulle. L'augmentation de poids de l'électrode est de $2,2740 \text{ g}$.

2) Calculer le pourcentage en masse de Ni et Ag dans le minéral

.....

.....

.....

.....

.....

.....

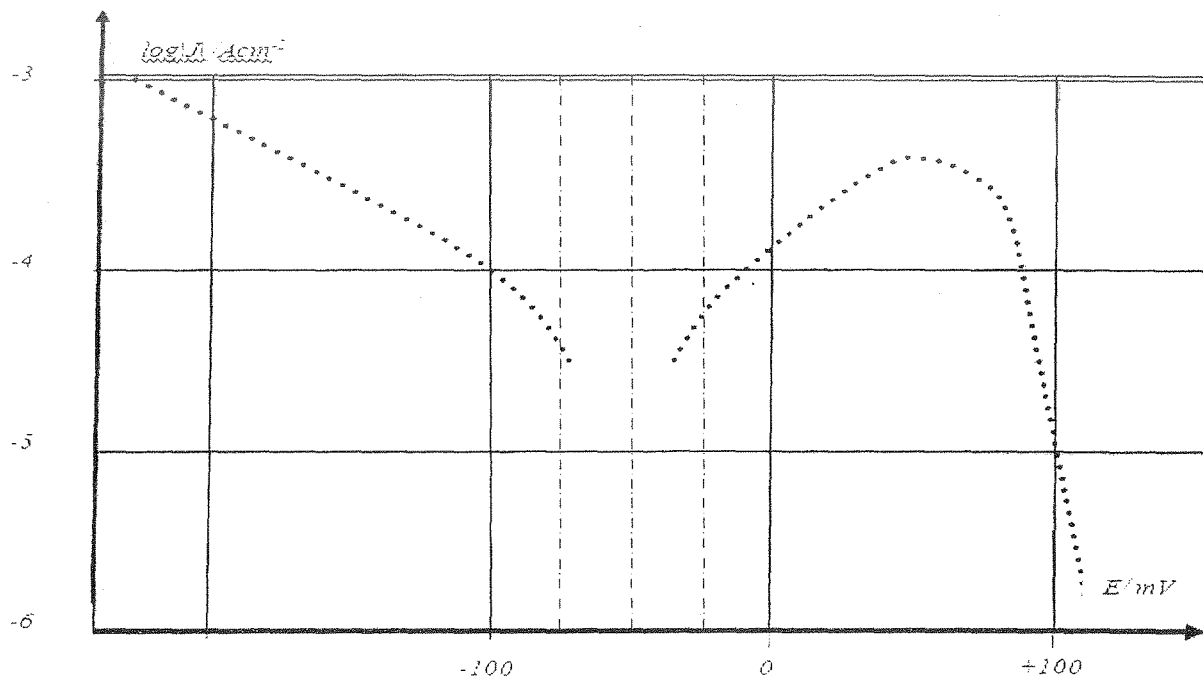
.....

.....

III) Protection contre la corrosion.

Pour certaines pièces de réacteurs nucléaires on utilise **un alliage de nickel**, contenant 29 % de chrome et 6 % de fer.

La courbe de polarisation pour une électrode de cet alliage plongeant dans une solution d'acide sulfurique de concentration $0,05 \text{ mol/L}$, contenant des ions chlorure (1000 ppm, en masse) est représentée ci-dessous.



Branche	Equation électrochimique
Anodique	
Cathodique	

Examen de rattrapage
Cinétique chimique

Durée 45 min

CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

Exercice 1

Soit la réaction du premier ordre : $A \rightarrow B$

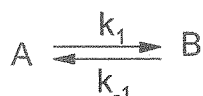
Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ à 280°C est de 3 heures, par contre $t_{1/2}$ à 330°C est de 4 minutes.

1°) Calculer l'énergie d'activation de cette réaction.

2°) A 330°C , Calculer le temps nécessaire pour décomposer 75% du composé A.

Exercice 2 :

Soit la réaction réversible à 25°C :



k_1 et k_{-1} sont des constantes de vitesse du premier ordre.

En partant initialement de A est : $[A]_0 = 0,1823 \text{ mol/l}$ et $[B]_0 = 0 \text{ mol/l}$.

A l'équilibre la concentration de A est : $[B]_{eq} = 0,1328 \text{ mol/l}$.

On donne : $k_1 + k_{-1} = 0,01 \text{ min}^{-1}$.

1°) Déterminer la constante d'équilibre K.

2°) Calculer les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} .

3°) Calculer temps de demi équilibre $t_{1/2}$, sachant que, temps de demi équilibre $t_{1/2}$ est le temps nécessaire pour que $[B]$ atteigne la valeur $\frac{[B]_{eq}}{2}$,

Examen de Rattrapage SMC S5
Module : Cinétique et Catalyse
(Catalyse)

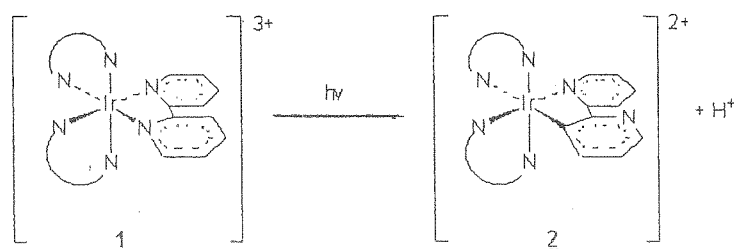
I. Donner les caractéristiques selon le formalisme de GREEN des complexes organométalliques suivants :

- $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$
- $\text{W}(\text{CCR}_2)(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$
- $\text{Mo}(\text{RCCR}')(\text{Cp})_2(\text{Pyridine})$

+CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

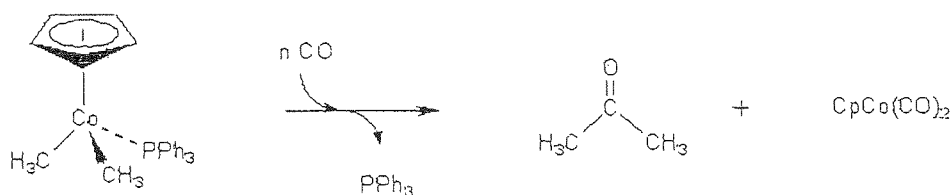
II. Photoisomérisation d'un complexe.

La photoisomérisation de **1**, $[\text{Ir}(\text{bpy})_3]^{3+}$, conduit au composé **2**. Un seul ligand bpy est représenté en détail sur la molécule (bpy = 2, 2'-bipyridine). Proposer un mécanisme pour cette réaction.



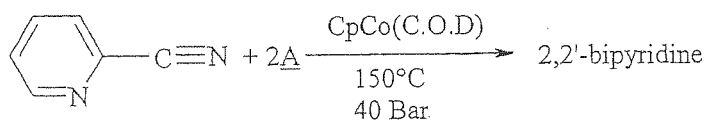
III. Synthèse de l'acétone.

Imaginer les différentes étapes réactionnelles pour la réaction suivante :



Pour chaque étape, indiquer le type de réaction fondamentale et les caractéristiques des complexes concernés.

IV/ Le ligand 2,2'-bipyridine est synthétisé catalytiquement dans l'industrie de la façon suivante :



A étant un produit organique, proposer un mécanisme pour cette synthèse.

N.B. : C.O.D : Cyclooctadiène.

NOM :

PRENOM :

N° D'EXAMEN :

EXAMEN DE CRISTALLOGRAPHIE

- 1) Quelle différence de potentiel minimum doit-on appliquer à un tube à anticathode de Molybdène si l'on veut provoquer l'émission de la série des raies K ($\lambda_K = 0,6198 \text{ \AA}$).

- 2) Calculer la longueur d'onde de la raie K (on suppose que le doublet $K\alpha_1 - K\alpha_2$ est non résolu). La longueur d'onde limite d'absorption pour le niveau L_{III} est $\lambda_{L_{III}} = 4,89 \text{ \AA}$.

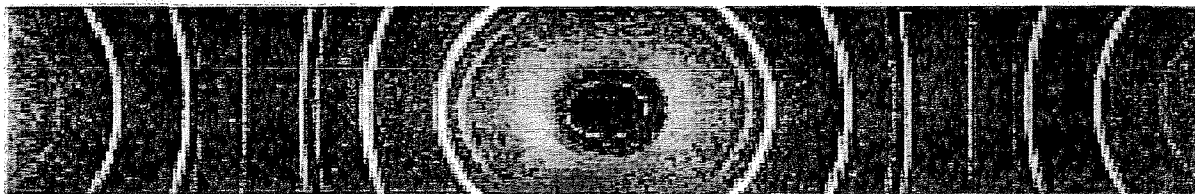
- 3) Quels filtres doit-on choisir parmi les différents éléments suivants : Mo, Fe, Cu, Zr et Ag afin d'éliminer presque totalement K_β ($\lambda_{K_\beta} = 0,6323 \text{ \AA}$)

Filtre	Mo	Fe	Cu	Zr	Ag
λ_K (Filtre)	0,619	1,745	1,38	0,69	0,48

- 4) On dispose de quatre anticathodes : Cuivre, Argent, Molybdène et Fer et on veut étudier par la diffraction des rayons X un cristal de Fer ($\lambda_K = 1,745 \text{ \AA}$) et celui de molybdène ($\lambda_K = 0,619 \text{ \AA}$) sans exciter dans chaque cas le rayonnement de fluorescence K. Quelles sont les anticathodes que doit-on utiliser ?

Données: Fe($K\alpha = 1,932 \text{ \AA}$) Cu ($K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$) Mo ($K\alpha = 0,71 \text{ \AA}$) Ag ($K\alpha = 0,56 \text{ \AA}$).

II) L'étude cristallographique d'un composé AB de symétrie cubique par la méthode de Debye- Scherrer $R = (180/2\pi)_{mm}$ en utilisant une radiation $\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ est représentée par la figure suivante :



- 1) Compléter le tableau suivant et déterminer le mode de réseau et le paramètre cristallin a.

L_i (mm)	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	L_6	L_7	L_8
θ								
d hkl								
$(d_i/d_i)^2$								
hkl								
a								

Compléter votre tableau par les valeurs suivantes : $L_7 = 69,27 \text{ mm}$ $L_8 = 62,266 \text{ mm}$

Mode de réseau :

a =

Rattrapage
DE CRISTALLOCHIMIE II
(Durée : 45 mn)

+CLUB NAJAH+
UCD.FS.EL JADIDA
L'E. PRÉSIDENT

Nom et Prénom :

EXERCICE I :

1- Calculer le facteur de tolérance t de Goldschmidt du composé PbTiO_3 .

Rayons ioniques : Ti^{4+} : 68 pm ; Pb^{2+} : 120 pm ; O^{2-} : 140 pm

.....
.....
.....

2- D'après la valeur de t , quelle est la structure de PbTiO_3 .

.....

EXERCICE II :

Le tableau ci-dessous indique le rayon atomique, la structure cristalline, l'électronégativité et la valence habituelle de plusieurs éléments. Pour les non-métaux, seul le rayon atomique est indiqué :

Elément	Rayon atomique (nm)	Structure cristalline	Electronégativité	Valence	Réponse (a, b ou c)
Cu	0,1278	CFC	1,9	+2	-
C	0,071			$R_O = 0.053$ $R_T = 0.18$	
H	0,046				
O	0,060				
Ag	0,1445	CFC	1,9	+1	
Al	0,1431	CFC	1,5	+3	
Co	0,1253	HC	1,8	+2	
Cr	0,1249	CC	1,6	+3	
Fe	0,1241	CC	1,8	+2	
Ni	0,1246	CFC	1,8	+2	
Pd	0,1376	CFC	2,2	+2	
Pt	0,1387	CFC	2,3	+2	
Zn	0,1332	HC	1,6	+2	

Parmi ces éléments, quels sont ceux qui, avec le cuivre,

- a) sont entièrement miscibles à l'état solide ?
- b) sont partiellement miscibles à l'état solide ?
- c) peuvent former une solution solide d'insertion ?

Epreuve de cristallographie et radiocristallographie
Module Chimie Minérale 2, Filières S.M.C. 4
Durée : 1h30mn - Documents non autorisés
Session de rattrapage

PARTIE A (CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE)

- 1) Tracer la projection stéréographique de la classe de symétrie $4/m$.
- 2) Donner la liste des opérations de symétrie de cette classe.
- 3) Calculer le degré de symétrie. Dédurre s'il s'agit d'une classe holoèdre ou méridre.
- 4) A quel système cristallin peut-on associer cette classe de symétrie ?
- 5) Représenter le groupe d'espace $P4/n$ dans le plan xoy avec l'origine sur un centre d'inversion.
- 6) Tracer toutes les opérations de symétrie du groupe.
- 7) Donner les positions générales équivalentes.

PARTIE B (RADIOCRISTALLOGRAPHIE)

- 1) Quelles sont les différents domaines d'applications des rayons X ?
- 2) Pourquoi la diffraction X indique toujours la présence d'un centre de symétrie même pour les structures non centrosymétriques ?
- 3) Pour un mode de réseau C (face C centrée),
 - a. Donner les coordonnées réduites générales
 - b. Donner l'expression du facteur de structure F_{hkl}
 - c. Déterminer la condition d'extinction.
- 4) Pour un composé cristallisant dans le système cubique avec $a = 3,5 \text{ \AA}$, la diffraction des RX par la famille $(1\ 1\ 1)$ est observée à un angle $2\theta = 44,80^\circ$
 - a. Calculer la distance réticulaire d_{111}
 - b. Calculer la longueur d'onde λ des rayons X utilisés.

III) 1°) On considère le silicium Si ($Z = 14$), le germanium Ge ($Z = 32$), le chrome Cr ($Z = 24$) et le cuivre Cu ($Z = 29$).

- a) A quel bloc du tableau périodique appartient chacun d'entre eux ?
- b) Quelle différence existe-t-il entre les deux premiers éléments et les deux autres, du point de vue de la conductivité électrique? Pourquoi ?

2°) Le mercure appartient à la sixième période et à la colonne 12 du tableau périodique, il est obtenu par grillage de HgS à l'air vers $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- a) Donner la configuration électronique de sa couche de valence et indiquer à quel type d'éléments il appartient.
- b) Ecrire l'équation de la réaction de son obtention.
- c) Quels sont ses degrés d'oxydation possibles ? Donner un exemple dans chaque cas.

3°) a) Le minerai de la blende contient aussi HgS. Lors du grillage, le mercure métallique est sous forme de vapeur. Il est fixé dans une solution de chlorure mercurique pour former le calomel. Quelle est la réaction qui a lieu ?

- b) Comment appelle-t-on ce type de réaction ?
- c) Le chlorure mercurique est oxydé par le dichlore afin de régénérer, en solution aqueuse, le chlorure mercurique. Ecrire l'équation de la réaction.

IV/La configuration électronique de la couche externe de l'uranium ($Z = 92$), à l'état fondamental, est $7s^2 5f^3 6d^1$.

1°) a) Dans quel bloc du tableau périodique se trouve-t-il ? Quel nom donne-t-on à ce bloc ?

b) Est-ce un métal ou un non-métal ? Justifier.

c) Pourquoi son degré d'oxydation le plus courant est-il le degré VI ?

2°) La pechblende est un minerai d'uranium comportant de l'oxyde d'uranium U(VI) et de l'oxyde d'uranium U(IV) :

a) Ecrire la formule chimique de ces oxydes.

b) Quelle est la formule chimique du minerai sachant qu'il est composé de 2 entités d'oxyde d'uranium U(VI) pour une entité d'oxyde d'uranium U(IV) ?

c) Pour dissoudre ce minerai en solution aqueuse, faut-il utiliser H_2SO_4 concentré ou NaOH concentré ?

-Justifier et écrire l'équation de la réaction, sachant qu'on obtient l'ion uranyle UO_2^{2+} .

Examen
Cinétique chimique

Exercice 1

Soit à 25°C la réaction d'ordre 2 (ordre partiel 1 par rapport à A et ordre partiel 1 par rapport à B).



On suit la consommation de B en fonction du temps.

On réalise deux expériences:

1°) Première série de mesures : $[A]_0 = [B]_0 = 0.224 \text{ mol/l}$.

t (min)	0	20	40	90	150	180	220	260
[B] (mol/l)	0.224	0.200	0.180	0.145	0.117	0.107	0.096	0.087

L'équation correspondante à cette variation est : $y = 0,027 x + 4,466$

a- Donner l'expression de la vitesse.

b- Calculer la constante de vitesse et le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

c- Calculer la température nécessaire pour doubler la vitesse de réaction, sachant que l'énergie d'activation $E_a = 300 \text{ KJ/mol}$.

2°) Deuxième série de mesures : $[A]_0 = 0.046 \text{ mol/l}$ et $[B]_0 = 0.403 \text{ mol/l}$.

t (min)	0	13	26	43	65	90	170
[B] (mol/l)	0.403	0.397	0.392	0.386	0.380	0.375	0.365

L'équation correspondante à cette variation est : $y = 0,0095 x$

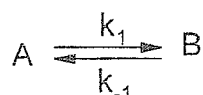
a- Donner l'expression de la vitesse.

b- Donner la concentration [A] à chaque instant du temps t.

c- Calculer la constante de vitesse et le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Exercice 2 :

Soit la réaction réversible



K_1 et K_{-1} sont des constantes de vitesse du premier ordre.

En partant initialement de A est : $[A]_0 = 0,2 \text{ mol/l}$.

A l'équilibre les concentrations de A et de B sont : $[A]_{eq} = 0,05 \text{ mol/l}$ et $[B]_{eq} = 0,15 \text{ mol/l}$.

La variation de la concentration de B en fonction de temps donne les résultats suivants :

t (min)	0	21	36	50	65	80	100	120	160	220
[B] (10^{-2} mol/l)	0	2.41	3.73	4.99	6.10	7.08	8.11	9.00	10.35	11.55

L'équation correspondante à cette variation est : $y = 0,009 x$

1°) Déterminer la constante d'équilibre K.

2°) Donner l'expression de la forme intégrée de la vitesse en fonction de [B], $[B]_{eq}$ et temps.

3°) Calculer les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} .

EXAMEN DE CRISTALLOGRAPHIE

La métallurgie du fer est tributaire de différents minerais, oxyde de fer parmi lesquels le protoxyde de fer FeO est de type structural NaCl , la magnétite Fe_3O_4 est un spinelle inverse et le sesquioxyde de fer Fe_2O_3 appelé hématite rouge, est un spinelle lacunaire.

- 1) On veut étudier par la diffraction des rayons X, le protoxyde de Fer, Fe_{1-x}O sans exciter le rayonnement de fluorescence K du Fer. Quelles sont parmi les anticathodes suivantes : Cuivre, Cobalt, Molybdène, Fer, qui seront utilisables ?

$$\text{Cu} : \lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ \AA} \quad \text{Fe} : \lambda_{K\alpha} = 1.932 \text{ \AA} \quad \text{Co} : \lambda_{K\alpha} = 1.79 \text{ \AA} \quad \text{Mo} : \lambda_{K\alpha} = 0.71 \text{ \AA}$$

- 2) Quels filtres doit-on choisir parmi les différents éléments suivants : Mo, Fe, V, Ni afin d'éliminer au maximum le fond continu du tube ainsi que la raie K_β de l'anticathode choisie pour ne conserver que la raie K_α monochromatique.

$$\text{Cu} : \lambda_{K\beta} = 1.392 \text{ \AA} \quad \text{Fe} : \lambda_{K\beta} = 1.756 \text{ \AA} \quad \text{Co} : \lambda_{K\beta} = 1.621 \text{ \AA} \quad \text{Mo} : \lambda_{K\beta} = 0.632 \text{ \AA}$$

Données :

Filtre	Mo	Fe	V	Ni
$\lambda_{K\alpha}(\text{\AA})$	0.619	1.745	2.268	1.484

- 3) Le dépouillement des films de Guinier de Fe_{1-x}O obtenu par RX ($\text{Fe} \lambda_{K\alpha} = 1.932 \text{ \AA}$) a donné les valeurs des distances L ($L = 4\theta$) suivantes :

$\text{Fe}_{0.9364}\text{O}$

L(mm)	91,46	106,61	157,41
-------	-------	--------	--------

$\text{Fe}_{0.9214}\text{O}$

L(mm)	92,74	108,07	159,68
-------	-------	--------	--------

$\text{Fe}_{0.8951}\text{O}$

L(mm)	92,99	108,40	160,17
-------	-------	--------	--------

- Déterminer le mode de réseau du protoxyde de Fer Fe_{1-x}O .
- Déterminer les valeurs du paramètre a pour les trois phases précédentes
- Justifier que l'excès d'oxygène par rapport à la composition stœchiométrique 1/1 provient des lacunes de Fe : $(\text{Fe}_{1-x}\text{O})$ et non pas d'insertion d'oxygène FeO_{1+y} avec $y = [x / 1-x]$ en comparant les valeurs des densités théoriques dans les deux cas : lacunaire en Fer $(\text{Fe}_{1-x}\text{O})$ et insertion d'oxygène FeO_{1+y} avec celles des densités expérimentales.

DONNEES : Masse molaire : $\text{Fe} = 56$ $\text{O} = 16$ FeO est isotype à NaCl $N_{\text{avogadro}} = 6,022 \cdot 10^{23}$

x	0.0635	0.0786	0.1049
densité expérimentales	5.70	5.64	5.55

4) Donner le système cristallin et le groupe ponctuel, correspondants aux groupes d'espace suivants: $P2_1/m$, $P2_1/c$, $P22_2$, $Pmm2$, $P4_2$, $P6_2$

5) Le Chlorure de Plomb PbCl_2 est de symétrie **Pnma** dont le symbole complet est **P2₁/n2₁/m2₁/a** et dont les coordonnées d'un atome de Cl en position générale sont :

$$\begin{aligned}
 (x, y, z) ; & \quad (-x+1/2, -y, z+1/2) ; & \quad (-x, y+1/2, -z) ; & \quad (x+1/2, -y+1/2, -z+1/2) \\
 (-x, -y, -z) ; & \quad (x+1/2, y, -z+1/2) ; & \quad (x, -y+1/2, z) ; & \quad (-x+1/2, y+1/2, z+1/2)
 \end{aligned}$$

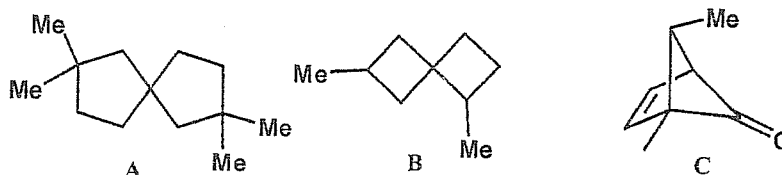
- Quels sont le groupe ponctuel et le système cristallin correspondants à **Pnma**.
 - Représenter la projections de la maille sur les plans (001).
 - Représenter sur la projection tous les éléments de symétrie.
 - Déterminer les conditions de réflexion pour le groupe d'espace **Pnma**.
- 6) Représenter les coordonnées en position générale ainsi que les éléments de symétrie correspondants au groupe d'espace **Pnma**
- en prenant l'origine à l'intersection des trois miroirs
 - en prenant l'origine au centre de symétrie.

EXAMEN DE COMPLEMENT DE CHIMIE ORGANIQUE

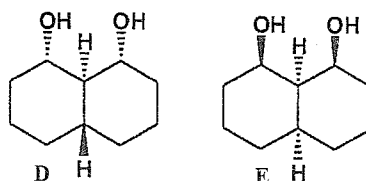
SMC-S4 (Durée 2 H)

(Le temps des exercices est donné à titre indicatif)

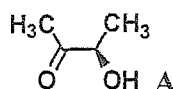
- 1) (2 points, 15 min) On considère qu'on a une réaction qui se fait selon un mécanisme E1cb
 - a) Citer les différentes étapes du mécanisme E1cb.
 - b) Donner un exemple pour illustrer le mécanisme E1cb.
 - c) Donner l'expression de la vitesse de la réaction.
 - d) Généralement on a une *syn.* ou *anti* élimination. Donner un exemple
- 2) (4 points, 20 min) On donne les structures ci-dessous : A, B et C.



- a. Nommer ces structures selon la nomenclature systématique de l'IUPAC
 - b. Ces structures sont-elles chirales ? Justifier votre réponse.
 - c. Donner le nombre de stéréoisomères configurationnels possibles pour chaque structure, les écrire tous dans l'espace et déterminer leur configuration absolue.
- 3) (1,5 points, 10 min) Quelle relation y a-t-il entre les composés D et E ci-dessous.

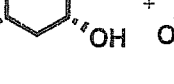
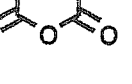
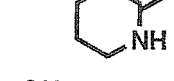
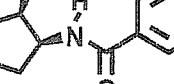
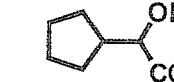
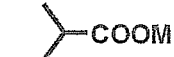


- ❖ Dessiner la conformation la plus stable pour les composés C et D et indiquer celui qui est le plus stable ? Justifier votre réponse.
- 4) (2 points, 15 min) La réduction du carbonyle dans le composé A en alcool permet d'obtenir deux stéréoisomères.



- a. Indiquer la topicité faciale du carbonyle dans le composé A.
- b. Dessiner les deux stéréoisomères obtenus et Nommer les selon les stéréodiscripteurs *syn-anti* et *Like Unlike* et dire si ils sont actifs sur la lumière polarisée, justifier votre réponse.
- c. On peut qualifier la réaction de spécifique ou sélective, justifier votre réponse.

- A
- CCOC(=O)CCCCC(=O)OCC $\longrightarrow$ CC1CCCC1=O
- BrCC(=O)OCC $\longrightarrow$ CC=CC(=O)O
- c1ccccc1C(=O)O $\longrightarrow$ Nc1ccccc1
- B

- a)  +  $\longrightarrow$ A
- b)  $\xrightarrow[2- \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+]{1- \text{LiAlH}_4}$ B
- c)  $\xrightarrow{\text{H}^+}$ C
- d)  $\xrightarrow[2- \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+]{1- \text{CH}_3\text{Li}(\text{excès})}$ D
- e)  $\xrightarrow{10 \text{ éq. EtOH/H}^+}$ E

page facebook

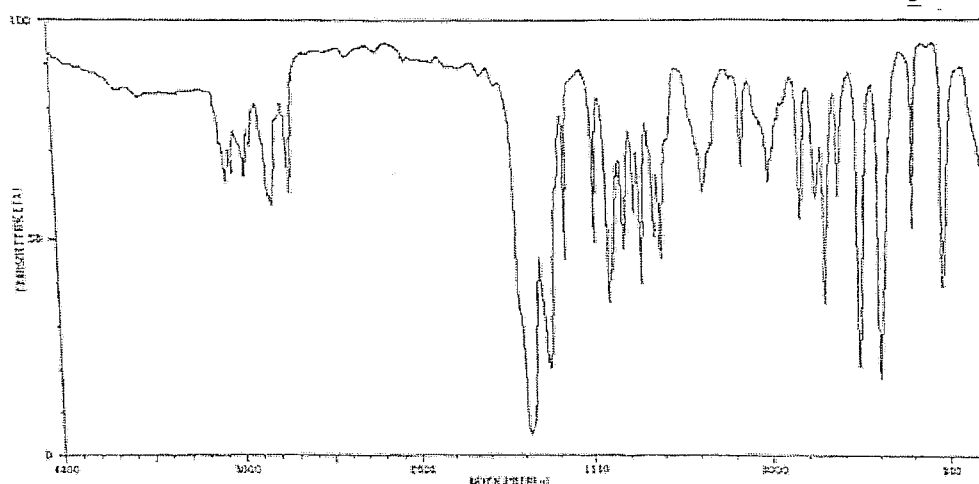
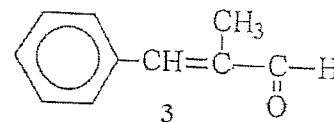
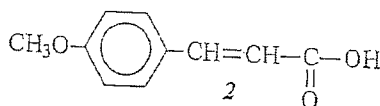
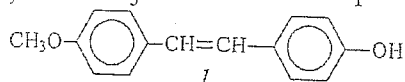
Epreuve de Spectroscopie Organique

+ CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADID.
LE PRÉSIDENT

Durée 1H

Exercice 1

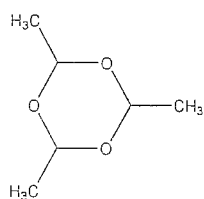
Après l'analyse du spectre IR, vous indiquez si ce spectre peut correspondre à une des molécules proposées 1, 2 et 3 en justifiant votre réponse.



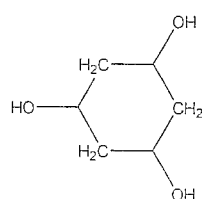
Exercice 2

Laquelle de ces trois isomères A, B et C donne le spectre de la RMN¹³C suivant. Justifier votre réponse

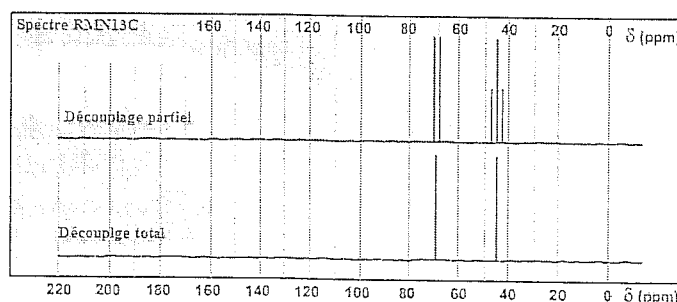
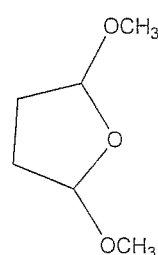
A



B



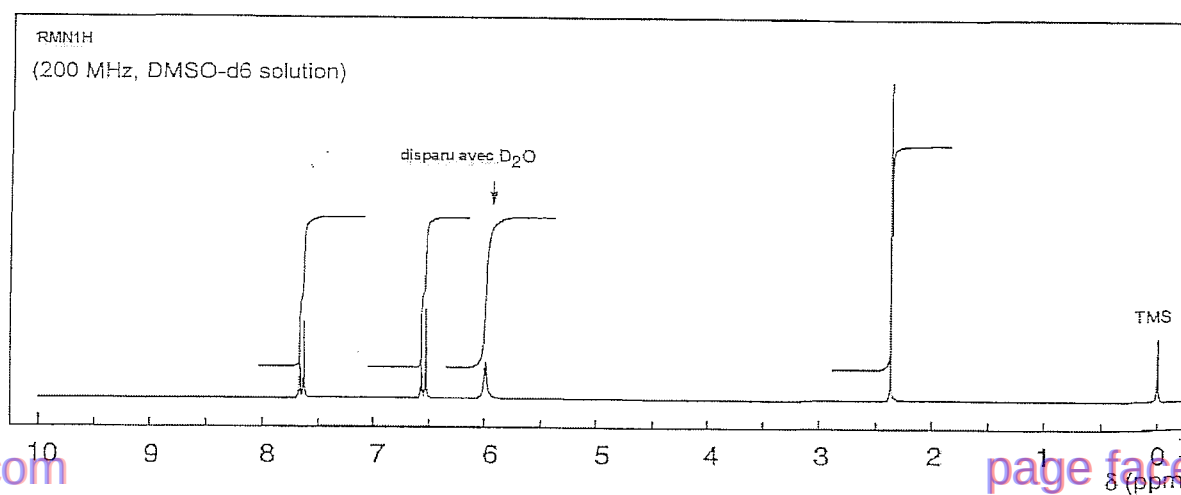
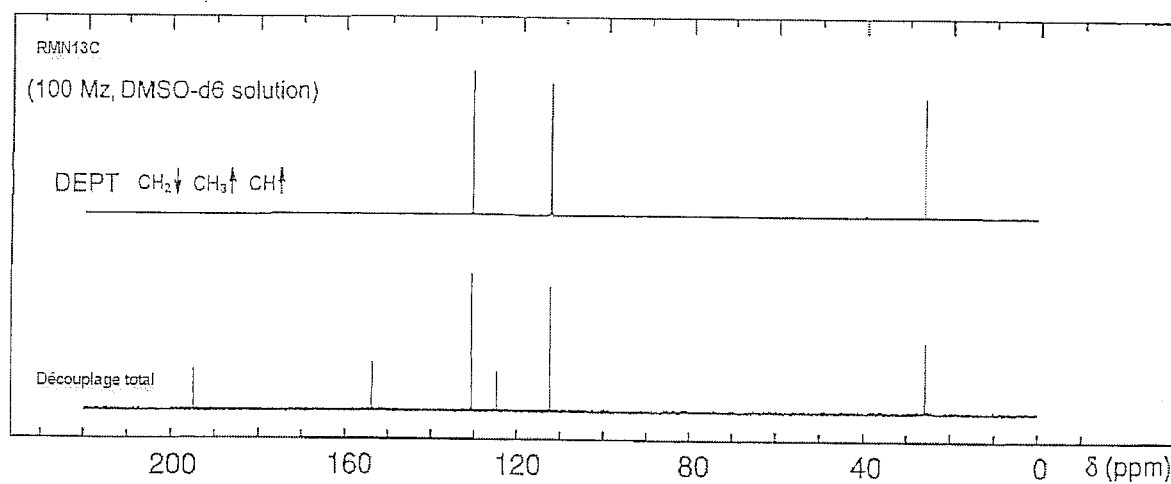
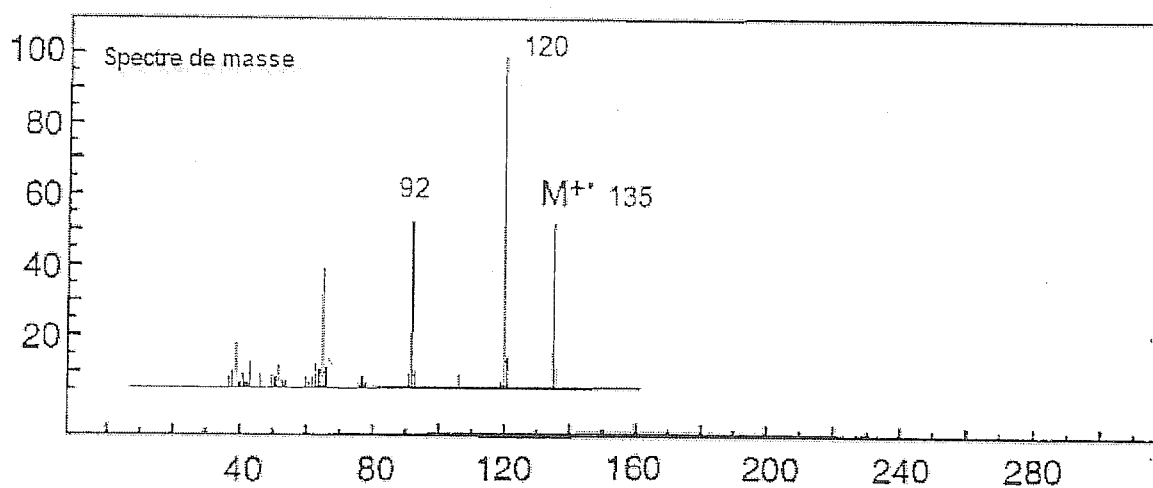
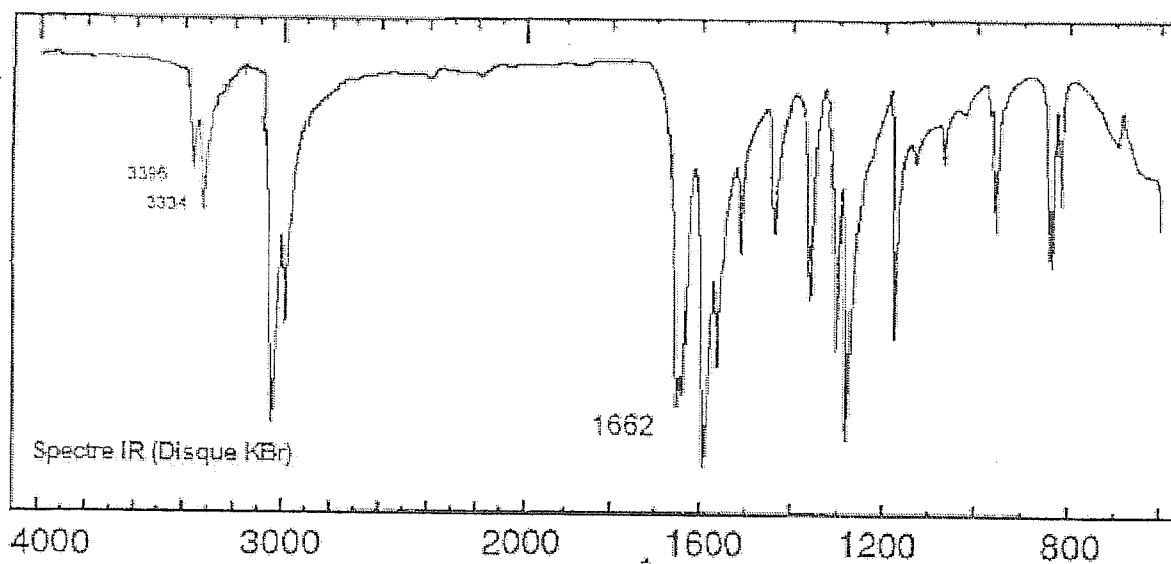
C



Exercice 3

La structure développée d'un composé de formule brute C₈H₉XO devra être établie à l'aide des données spectroscopiques.

- 1) Peut-on déterminer la nature de X à l'aide de spectrométrie de masse ? Si oui, lequel et justifier votre réponse.
- 2) Calculer le degré d'insaturation du composé à partir de la formule brute obtenue.
- 3) Interpréter le spectre RMN¹H en déterminant les différents fragments composant la molécule
- 4) La molécule est-elle symétrique ? Justifier votre réponse.
- 5) A quoi correspond le pic à 195 ppm en RMN¹³C ?
- 6) Est-ce que la molécule possède un noyau aromatique ? Si oui, justifier votre réponse.
- 7) Détermination de la fonction de la molécule à partir du spectre de l'IR.
 - a- A quoi correspond la bande à 1662 cm⁻¹ ?
 - b- A quoi correspondent les deux bandes à 3396 et 3334 cm⁻¹ ?
- 8) Etablir la structure développée plane de cette molécule.
- 9) Donner le nom systématique de cette molécule.
- 10) Expliquer la nature des coupures de la formation des fragments à m/z = 120 et 92 Da.



EXAMEN DE CRISTALLOGRAPHIE

1°) Donner les projections stéréographiques des points (x, y, z) liés par la symétrie dans les classes suivantes 4 , $4mm$, $4/mmm$.

2°) Soit un composé de symétrie $P4_3$

a) Quels sont le groupe ponctuel et le système cristallin correspondants au groupe d'espace $P4_3$.

b) Donner la projection de la maille sur le plan (001) avec un atome en position générale et en prenant l'axe 4_3 à l'origine.

d) Déterminer les conditions de réflexion pour le groupe d'espace $P4_3$

3°) Le dépouillement d'un spectre de Rayons X du composé ZnS a donné les valeurs des distances interréticulaires d_{hkl} (Å) suivantes :

d(Å)	3.123	2.705	1.912	1.633	1.561	1.351	1.240	1.209	1.1034	1.04703
I/I ₀	100	10	51	30	2	6	9	2	9	5
hkl	111	200	220	311	222	400	331	420	422	511

a) Rappeler les conditions de diffraction pour les modes de réseau P, I et F

b) Déterminer le mode de réseau du composé ZnS

c) Donner l'expression du facteur de structure des plans (111) et (200) en confirmant que l'intensité diffractée par le plan (111) est supérieure à celle diffractée par le plan (200).

4°) Le dépouillement des films de Guinier de $Fe_{1-x}O$ obtenu par RX.

($Cu \lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ Å}$) a donné les valeurs des distances L (L= 40) suivantes :

$Fe_{0.9364}O$

L (mm)	72,17	83,80	121,47
--------	-------	-------	--------

$Fe_{0.9214}O$

L (mm)	72,27	83,92	121,66
--------	-------	-------	--------

$Fe_{0.8951}O$

L (mm)	72,47	84,15	122
--------	-------	-------	-----

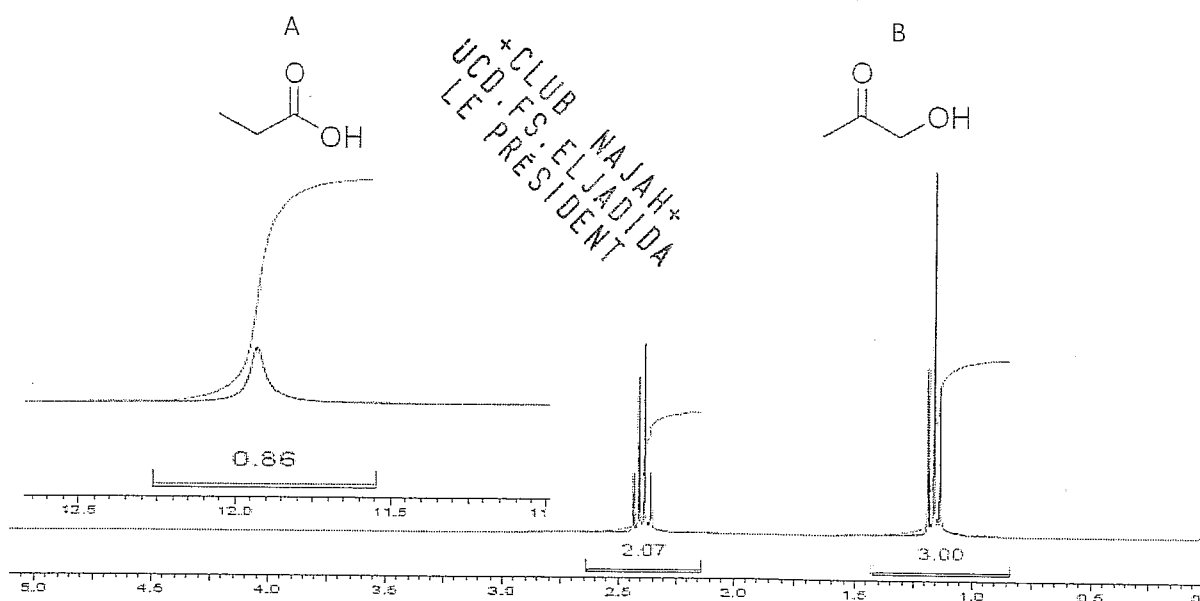
a) Déterminer le mode de réseau du protoxyde de Fer $Fe_{1-x}O$.

b) Déterminer les valeurs du paramètre a pour les trois phases précédentes.

Epreuve de Spectroscopie Organique
Durée 1H

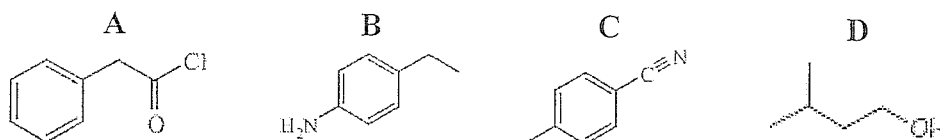
Exercice 1

Lequel de ces deux isomères A et B donne le spectre de la RMN¹H suivant. Justifier votre réponse

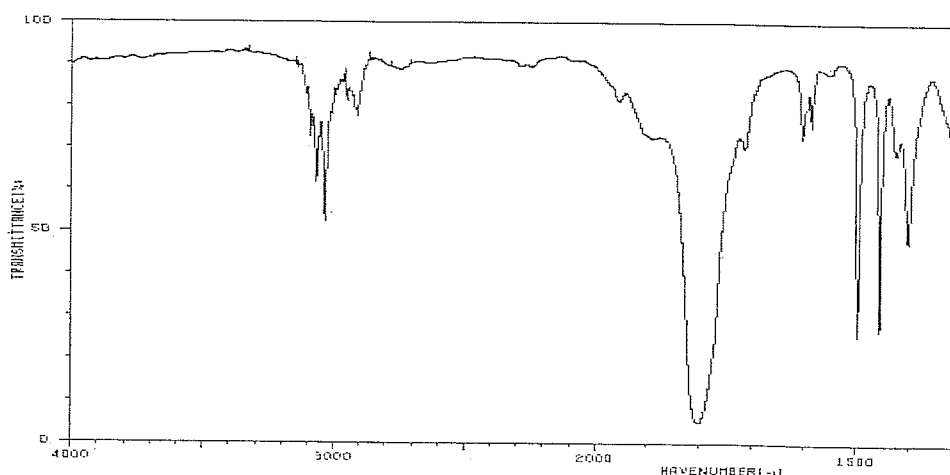


Exercice 2

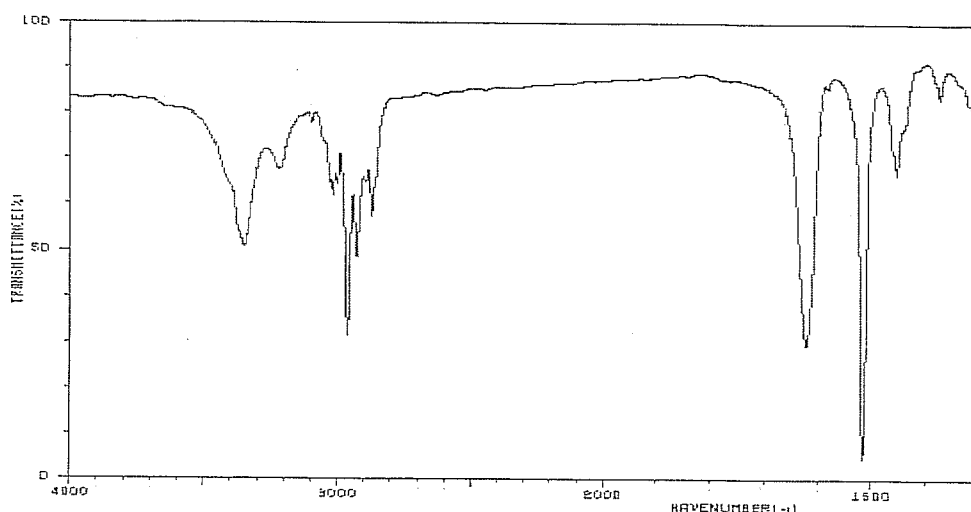
Attribuer chaque spectre Infra-rouge à son produit correspondant en justifiant votre réponse.



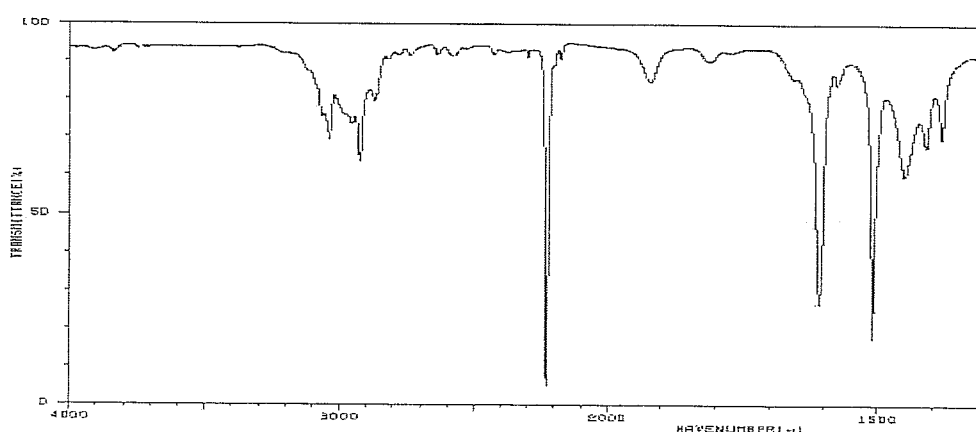
Spectre 1



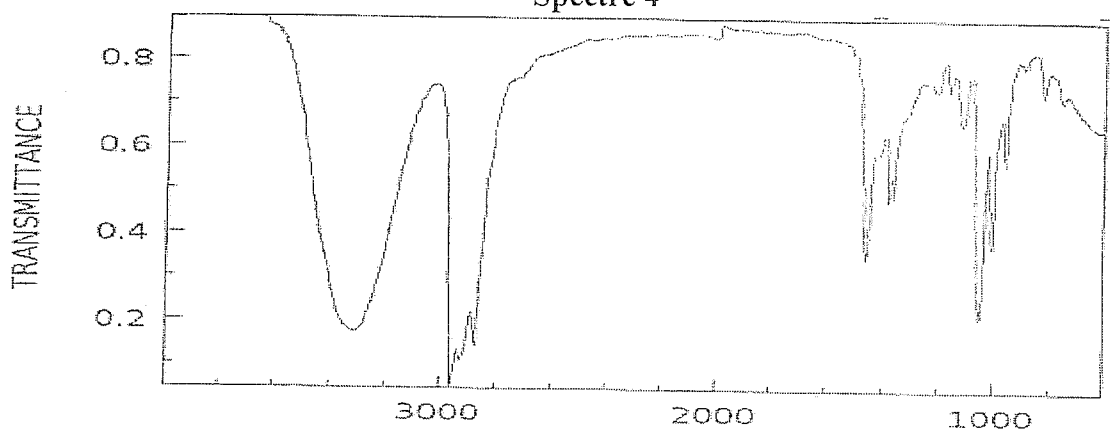
Spectre 2



Spectre 3



Spectre 4



Exercice 4

La structure développée d'un composé de formule brute C_7H_9X devra être établie à l'aide des données spectroscopiques.

- 1) Peut-on déterminer la nature de X à l'aide de spectrométrie de masse ? Si oui, lequel et justifier votre réponse.
- 2) Calculer le degré d'insaturation du composé à partir de la formule brute obtenue.
- 3) La molécule est-elle symétrique ? Justifier votre réponse.
- 4) Interpréter le spectre RMN¹H en déterminant les différents fragments composant la molécule.
- 5) Est-ce que la molécule possède un noyau aromatique ? Si oui, justifier votre réponse.
- 6) Nommer les deux régions du spectre Infra-Rouge.
- 7) Déterminer la fonction de la molécule à partir du spectre de l'IR.
- 8) Établir la structure développée plane de cette molécule.
- 9) Donner le nom systématique de cette molécule.
- 10) Expliquer la nature de la coupure de la formation du fragment à $m/z = 91$ Da.

4) Interpréter le spectre RMN¹H en déterminant les différents fragments composant la molécule.

$\delta(\text{ppm})$	Intégration	multiplicité	Nombre de voisins	Nature du fragment
1,5				
3.9				
7.3-7.4				

5) Est ce que la molécule possède un noyau aromatique ? Si oui, justifier votre réponse.

6) Nommer les deux régions du spectre Infra-Rouge.

7) Déterminer la fonction de la molécule à partir du spectre IR.

8) Etablir la structure développée plane de cette molécule.

9) Donner le nom systématique de cette molécule.

10) Expliquer la nature de la coupure de la formation du fragment à $m/z = 91$ Da

Nom et prénom :

Numéro d'examen :

EXERCICE 1 :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

EXERCICE 2

Spectre1.....

.....

.....

.....

Spectre2.....

.....

.....

.....

Spectre3.....

.....

.....

.....

Spectre4.....

.....

.....

.....

EXERCICE 3

1) Peut-on déterminer la nature de X à l'aide de spectrométrie de masse ? Si oui, lequel et justifier votre réponse.

.....

.....

.....

.....

.....

2) Calculer le degré d'insaturation du composé à partir de la formule brute obtenue.

.....

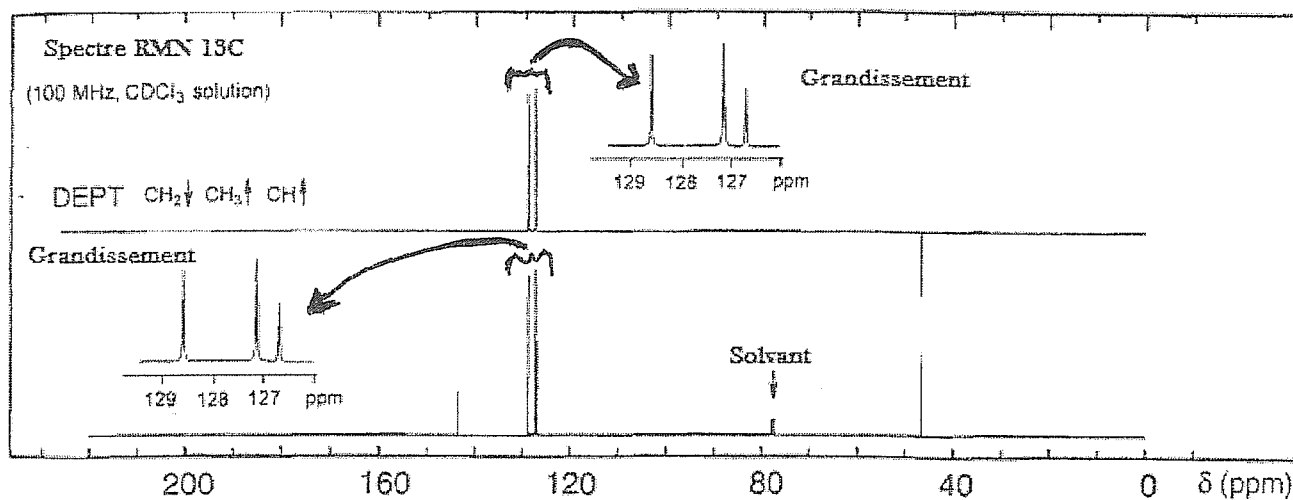
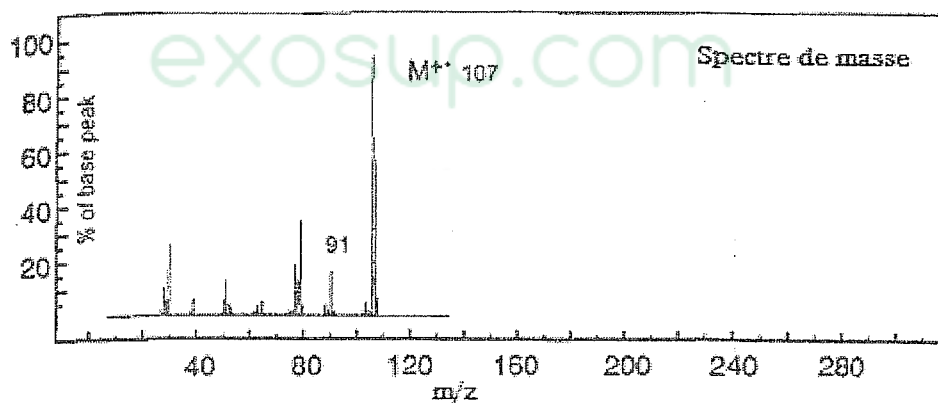
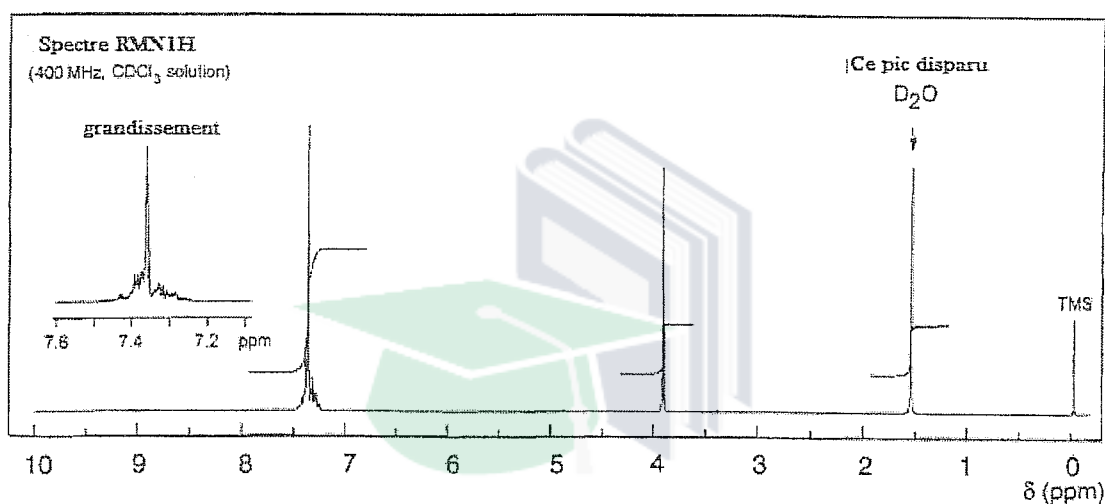
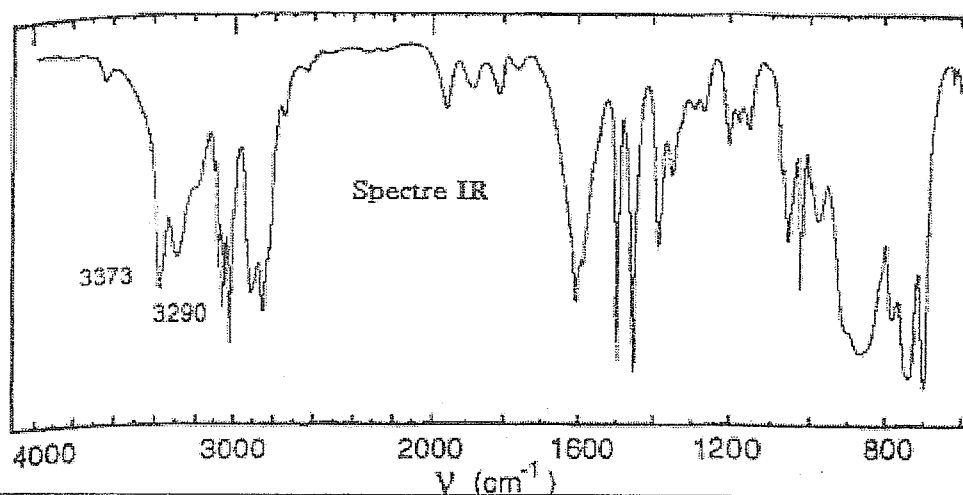
.....

3) La molécule est-elle symétrique ? Justifier votre réponse.

.....

.....

.....



EXAMEN DE CRISTALLOGRAPHIE

I) On dispose de quatre anticathodes : Cuivre, Cobalt, Molybdène, Fer et on veut étudier par la diffraction des rayons X un cristal de Fer, sans exciter le rayonnement de fluorescence K(1,745Å).

Quelles sont les anticathodes qu'on doit utiliser ?

$$\lambda_{K\alpha}(Fe) = 1.932 \text{ Å}$$

$$\lambda_{K\alpha}(Co) = 1.79 \text{ Å}$$

$$\lambda_{K\alpha}(Mo) = 0.71 \text{ Å}$$

II) L'étude cristallographique par RX de KCl ($\lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ Å}$) a donné les résultats suivants :

2θ	28.3	40.5	50.2	58.6	66.4	73.7	87.6	94.5
d_{hkl}	3.15	2.22	1.815	1.573	1.40	1.284	1.112	1.048
hkl	100	110	111	200	210	211	220	221

a) Déterminer le mode de réseau de KCl en tenant compte que K^+ et Cl^- sont isoelectroniques.

b) Déterminer le paramètre cristallographique sachant que KCl est cubique

Données : tableau donnant les valeurs $(d_1/d_n)^2$ dans le système cubique « simple ».

	$(d_1/d_n)^2$						
P	1	2	3	4	5	6	8
l	1	2	3	4	5	6	7
F	1	4/3	8/3	11/3	12/3	16/3	19/3

III) L'étude structurale de L'oxyde de Titane TiO_2 variété α a montré qu'il est de symétrie $P4_2/mnm$ et que les positions atomiques occupées par les ions Ti^{4+} et O^{2-} sont :

$$Ti^{4+} \quad (0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 1/2) \quad O^{2-} : \pm(u, u, 0) ; \pm(1/2 + u, 1/2 - u, 1/2) \quad \text{Avec } u = 0,301$$

1) Démontrer que le facteur de structure $F_{(hkl)} = \sum f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$ a pour expressions pour les plans (110) et (200).

$$F_{(110)} = 2f_{Ti^{4+}} + 2fo^{2-} (\cos 4\pi u + 1) = 2[f_{Ti^{4+}} + fo^{2-}(X+1)] \quad \text{et}$$

$$F_{(200)} = 2f_{Ti^{4+}} + 2fo^{2-} (\cos 4\pi u) = 2[f_{Ti^{4+}} + 2X fo^{2-}] \quad \text{Avec } X = \cos 4\pi u$$

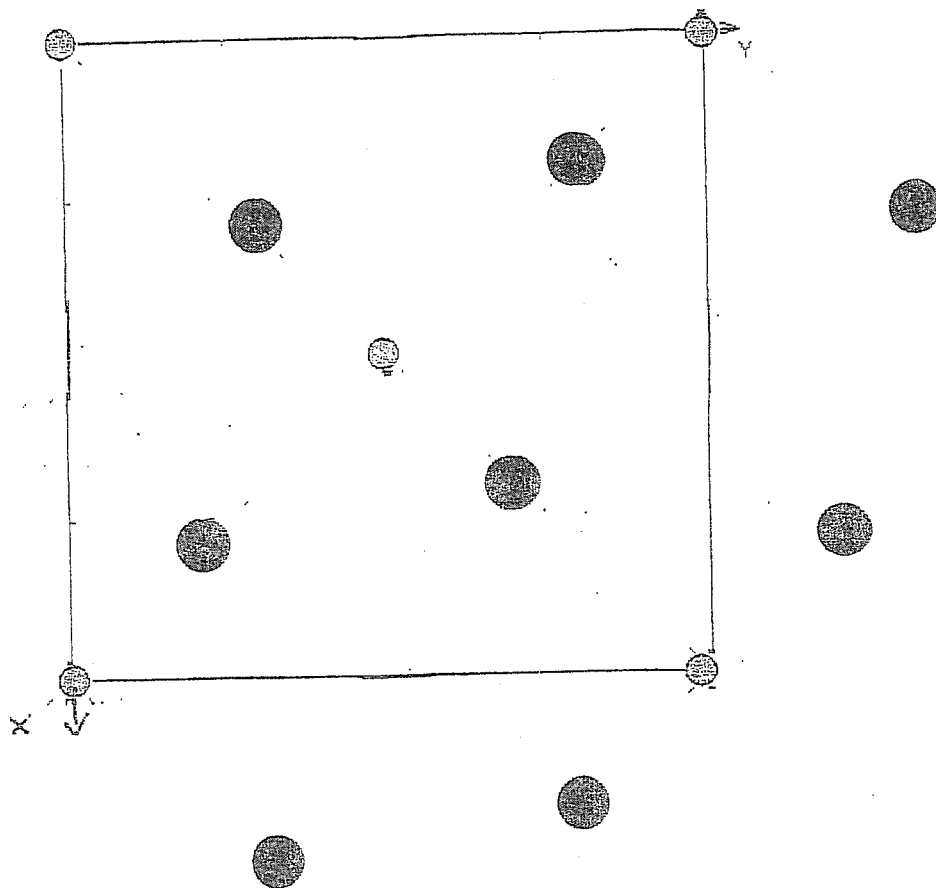
2) le rapport des facteurs de structure $F_{(110)} / F_{(200)}$ étant égal à 3. Déterminer les deux valeurs mathématiquement possibles de la coordonnée fractionnaire u définissant la position de l'oxygène, sachant que les facteurs de diffusion des ions Ti^{4+} et O^{2-} valent respectivement 14 et 5.2 pour la réflexion 200 et 17.7 et 6.5 pour la réflexion 110.

3) Déterminer la classe de symétrie et le système cristallin de L'oxyde de Titane variété α .

4) Représenter les éléments de symétrie 4_2 , m et a sur la projection (001) de la structure.

● $\text{Ti}^{4+} : (0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 1/2)$

● $\text{O}^{2-} : \pm(u, u, 0) ; \pm(1/2 + u, 1/2 - u, 1/2)$
Avec $u = 0,301$



5) Calculer la distance Ti-O, des ions situés dans le plan (xoy), correspondant à chacune des deux solutions calculées à la question N° 2.

.....
.....
.....

6) Sachant que $r(\text{Ti}^{4+}) = 0.605 \text{ \AA}$ et $r(\text{O}^{2-}) = 1.36 \text{ \AA}$, confirmer que la vraie valeur de la coordonnée fractionnaire définissant la position de l'oxygène est $u=0,301$

.....
.....
.....

Epreuve de spectroscopie organique

Durée 1 heure

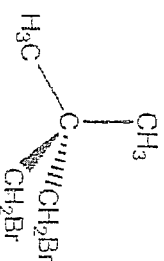
Les tableaux spectroscopiques sont autorisés

Remarque à lire :

Avant de répondre aux questions d'un exercice, il faut d'abord, le lire en entier rapidement, afin d'en comprendre le but. Ne pas perdre de temps sur une question relativement difficile, plutôt il faut l'admettre et passer à la question suivante.

I) Comment la spectroscopie RMN¹H peut-elle servir à différencier le 1,1-dibromoéthane du 1,2-dibromoéthane?

II) Combien de signaux y'aura-t-il dans le spectre RMN¹H de ce composé suivant ?.
Quel sera leur intégration relative?



III) On se dispose d'un dérivé monozoté et monohalogéné dont la formule brute est C₄H₆NX.

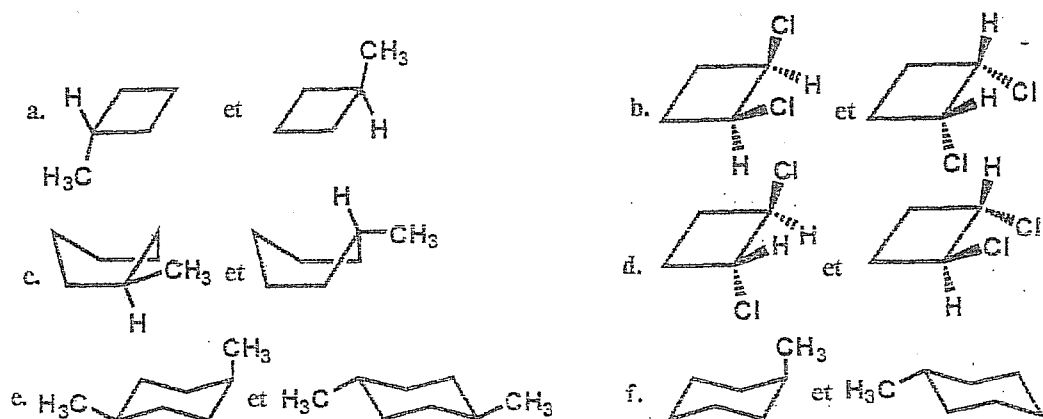
- 1- déterminer la nature de l'halogène X en justifiant votre réponse.
- 2- Calculer le degré d'insaturation de ce composé .
- 3- Interpréter le spectre de RMN¹³C. La molécule est-elle symétrique? Justifier votre réponse
- 4- Déterminer la fonction de la molécule à partir du spectre de l'IR.
- 5- A partir de la RMN¹H, déterminer les différents fragments composant la molécule en justifiant votre réponse et en précisant à chaque fois de quel système de spin il s'agit.
- 6- Agencer les fragments afin de construire une molécule qui correspondrait aux spectres.
- 7- Explique la nature de la coupure de la formation du fragment à m/z = 54 et à 68..

CHIMIE ORGANIQUE II
FILIERE SMC-S4

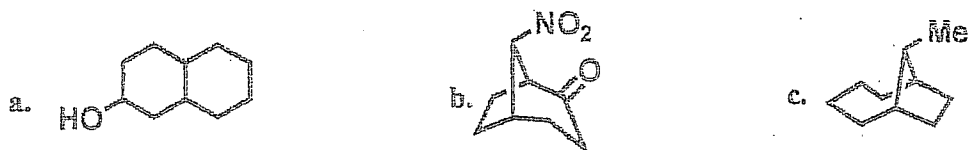
Durée 2 heures

« Le temps est donné à titre indicatif »

- I. Pour chaque paire de structure ci-dessous dire si ses membres sont identiques, énantiomères, diastéréoisomères ou conformères. (15 minutes, 3 points)

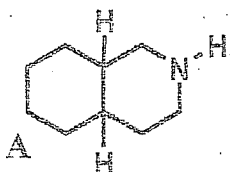


- II. Nommer les structures suivantes selon la nomenclature officielle de l'IUPAC. (15 minutes, 3 points)



- III. Un composé organique présentant une action efficace vis-à-vis de certains désordres neurodégénératifs a pour squelette de base la structure A ci-dessous.

En assimilant l'atome d'azote à un atome de carbone. Dessinez tous les stéréoisomères optiquement actifs selon Cram et en perspective et notez la configuration absolue des carbones asymétriques sur les structures en perspective. (20 minutes, 3 points)



Epreuve de spectroscopie organique Durée 1 heure

Les tableaux spectroscopiques sont autorisés

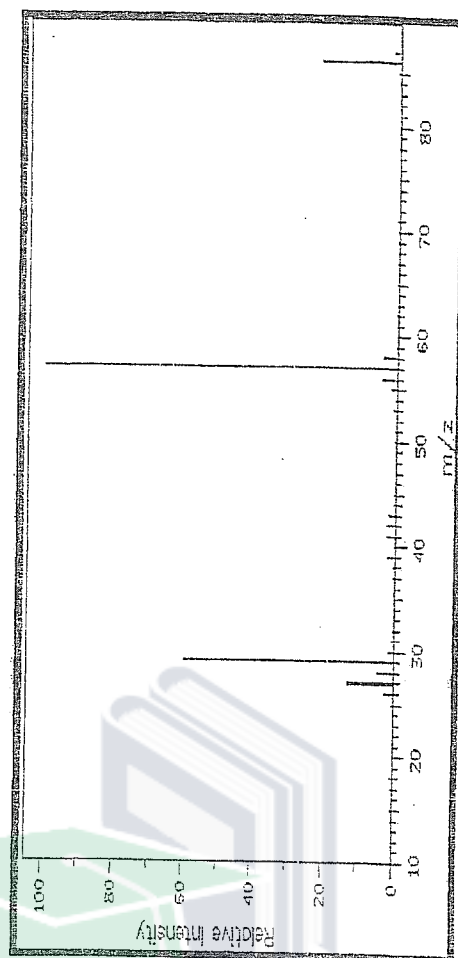
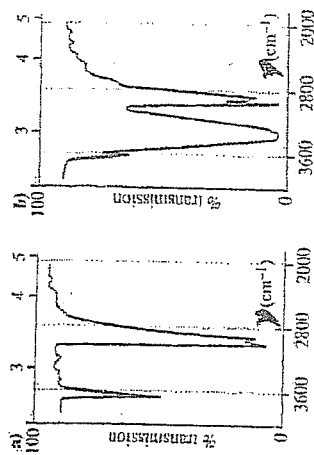
Exercice I Les spectres a et b représentent tous les deux un extrait du spectre infrarouge de l'éthanol soit en phase vapeur, soit en solution dans le tétrahydropyrène.

Attribuer à chacun des spectres l'état de l'alcool correspondant en expliquant les différences observées

Exercice II
(5 points)

A partir du spectre ci-dessous, trouver la formule brute en analysant le massif moléculaire. Sachant que ce produit est une cétone composée que de carbone, d'hydrogène et un oxygène.

Proposer une formule développée pour ce composé en vous appuyant sur les fragmentations observées.



masse	%	masse	%	Massif moléculaire
26.0	2	43.0	1	M(96)
27.0	12	55.0	1	M+1 (87)
28.0	8	56.0	3	M+2 (88)
29.0	59	57.0	100	
30.0	1	58.0	3	
39.0	1	66.0	21	
41.0	2	67.0	1	
42.0	1			

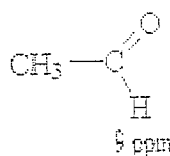
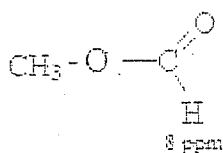
Exercice III On se dispose d'un composé organique monohalogéné dont la formule brute est C_7H_7X .
(10 points)

- déterminer la nature de l'halogène X en justifiant votre réponse.
- Calculer le degré d'insaturation de ce composé.
- Interpréter le spectre de RMN¹³C. La molécule est-elle symétrique? Justifier votre réponse
- proposer une formule développée pour ce composé qui correspondrait à ces spectres.
- Explique la nature de la coupure de la formation du fragment à $m/z = 91$.

QUESTION II

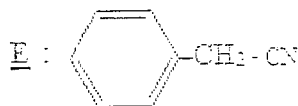
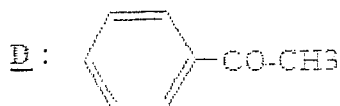
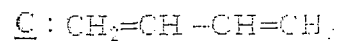
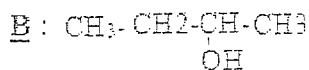
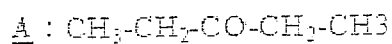
Expliquer le déplacement chimique du proton aldéhydique dans les molécules suivantes :

- Pourquoi les protons de type aldéhydique sont très déblindés.
- Expliquez la différence de déplacement des deux protons (pourquoi l'un est plus déblindé que l'autre).



QUESTION III

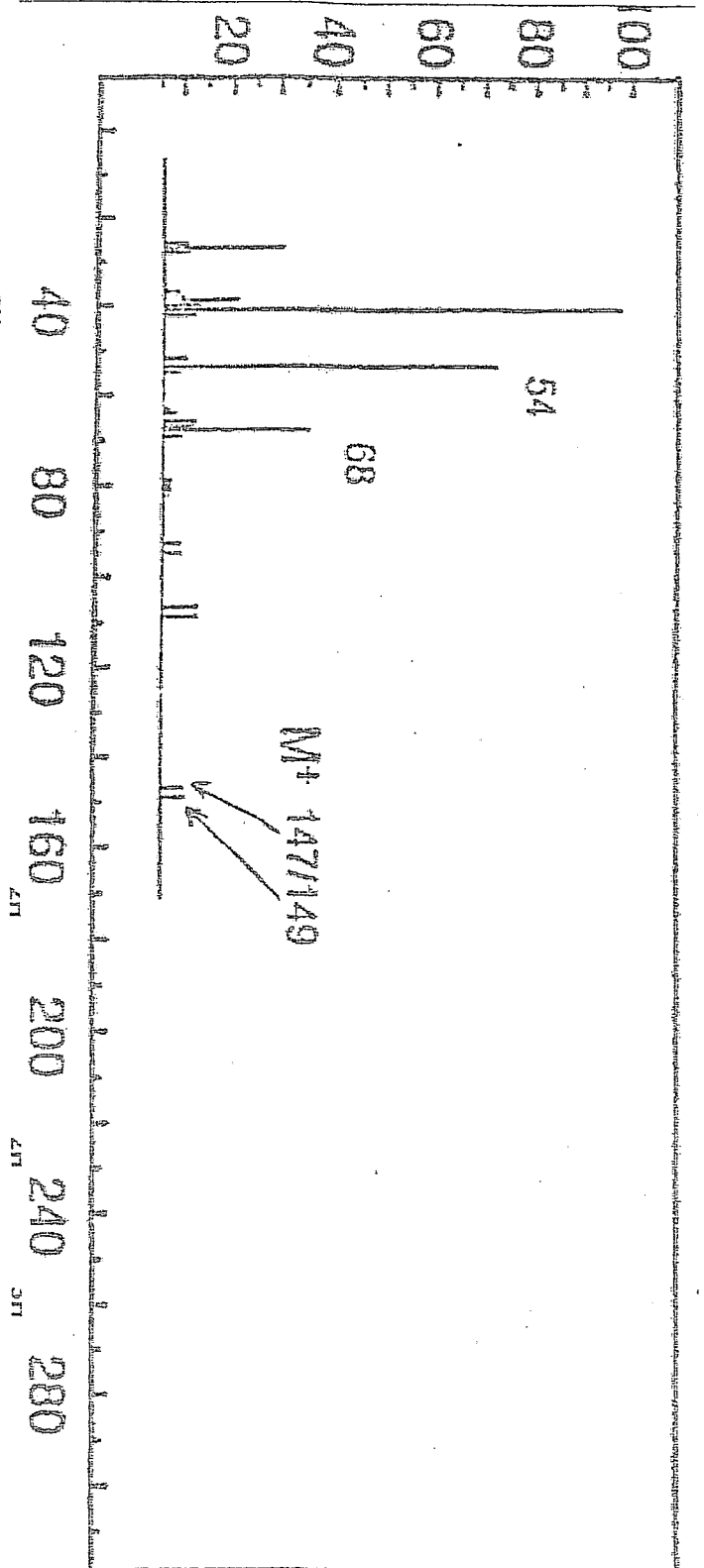
Attribuer les molécules A, B, C, D et E ci-dessous aux spectres infra-rouges correspondants (justifier votre réponse).



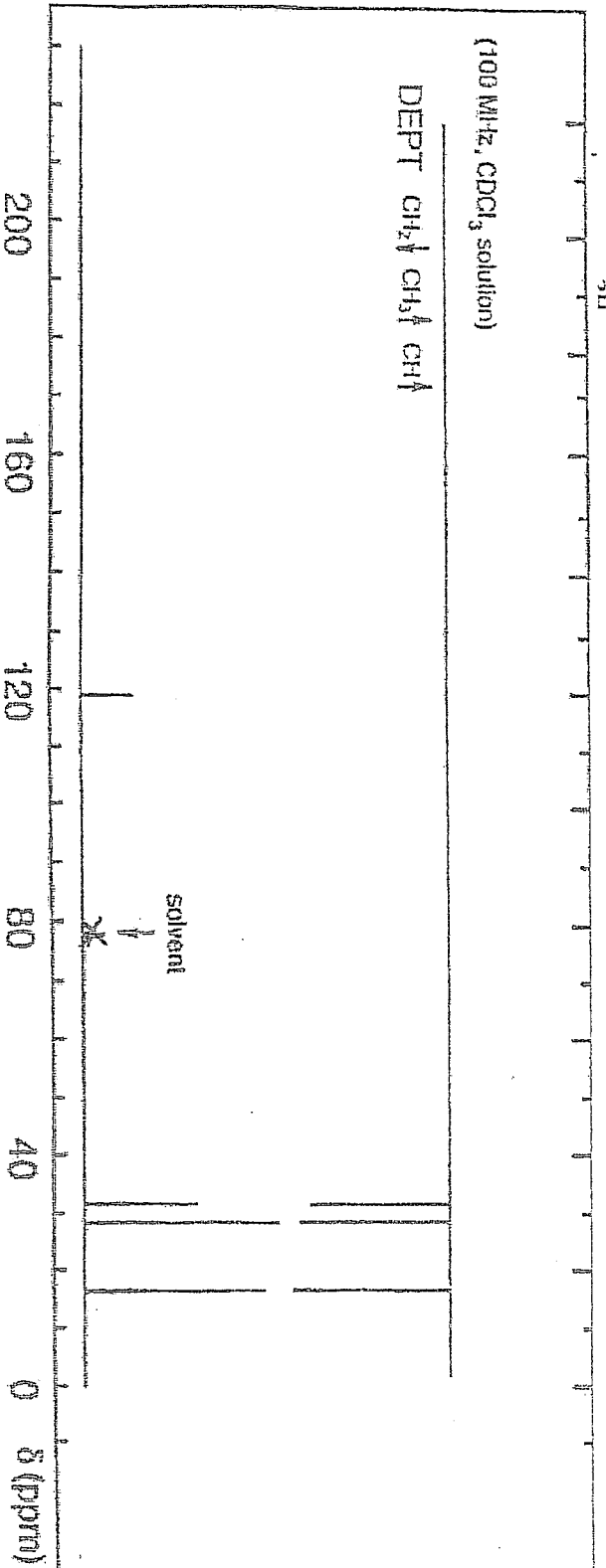
QUESTION IV

Identifier les composés 1 et 2 dont les caractéristiques spectroscopiques sont ci-jointes (Justifier vos attributions).

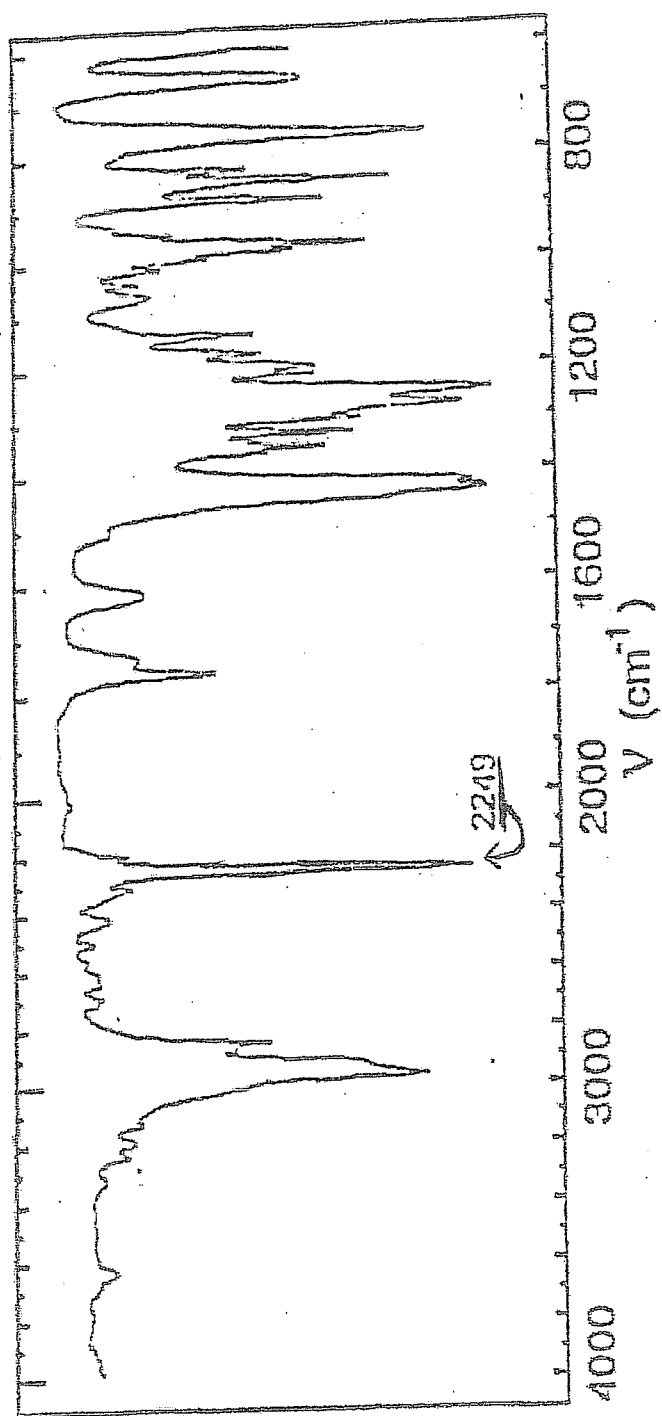
SM



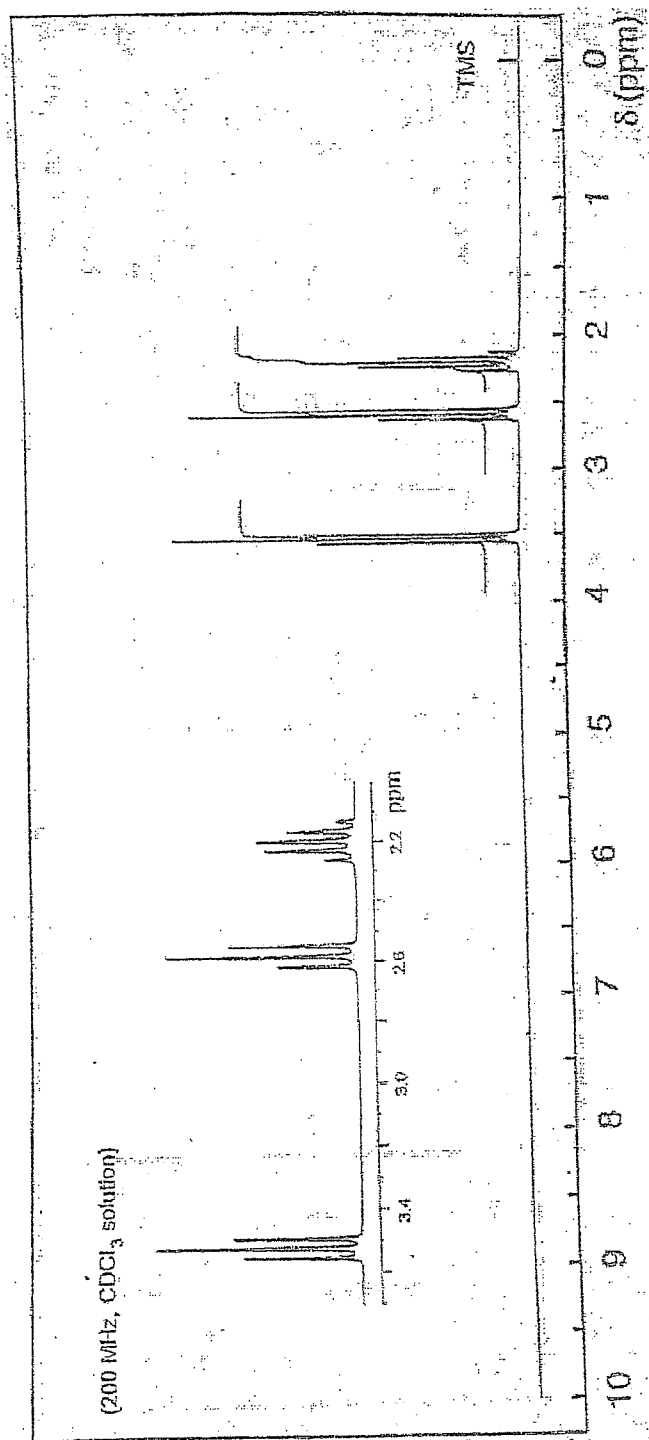
RMN ¹³C



Spectre I.R



RMN¹H



Examen de Cinétique Chimique
SMC4
(Durée : 1H)

On suit la réaction $2 A \longrightarrow B + D$ à $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, on détermine par dosage la concentration de l'espèce A en fonction du temps. On obtient les résultats suivants :

t (min)	[A] (mol/L)	t (min)	[A] (mol/L)
5	$3,21 \cdot 10^{-3}$	40	$9,16 \cdot 10^{-4}$
10	$2,36 \cdot 10^{-3}$	45	$8,31 \cdot 10^{-4}$
15	$1,87 \cdot 10^{-3}$	50	$7,60 \cdot 10^{-4}$
20	$1,55 \cdot 10^{-3}$	55	$7,01 \cdot 10^{-4}$
25	$1,32 \cdot 10^{-3}$	60	$6,50 \cdot 10^{-4}$
30	$1,15 \cdot 10^{-3}$	65	$6,06 \cdot 10^{-4}$
35	$1,02 \cdot 10^{-3}$		

- 1) Déterminer si l'ordre de la réaction par rapport à l'espèce A est égal à 1 ou 2, (tracer chaque courbe sur un papier millimétré).
- 2) Quelle est la concentration initiale ?
- 3) Quelle est la constante de vitesse de la réaction ?
- 4) En supposant que l'énergie d'activation de cette réaction soit de 150 kJ/mol, que vaudrait cette constante de vitesse à $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$?
- 5) Au bout de combien de temps 95 % de A auront-ils disparus à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$?
- 6) Quel serait le temps de demi-réaction si on procédait à la même cinétique à $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, mais en modifiant la concentration initiale en prenant $[A]_0 = 0,015\text{ mol/L}$?
- 7) Quelle serait la vitesse de la réaction après épuisement de réactif A ?

Module de Thermodynamique & Cinétique
Examen de Thermodynamique Chimique
(Durée 2H))

On admettra que les phases gazeuses suivent le comportement du gaz parfait.

On prendra : $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273$

$1 \text{ atm} = 760 \text{ torrs} = 101325 \text{ Pa}$

I- L'acétylène corps pur (8 points)

L'acétylène C_2H_2 est utilisé dans de nombreuses synthèses organiques telles que celle de l'acide acétique ou de composés insaturés servant à fabriquer des polymères. Brulé en présence d'oxygène, il permet d'obtenir des températures de l'ordre de 3000K dans les chalumeaux oxyacétyléniques.

Les coordonnées du point triple de C_2H_2 sont égales à 192,6 K et 1,26 atm.

A 180K, sa pression de sublimation est égale à 0,48 atm.

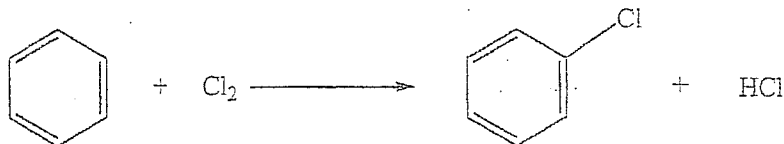
A 210K, sa pression de vaporisation est égale à 3,00 atm.

1°) En admettant que l'équation de Clapeyron puisse être simplifiée et intégrée en utilisant les trois hypothèses classiques, calculer:

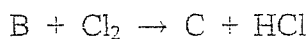
- a) La chaleur latente de sublimation ΔH_s de C_2H_2 en kJ.mol^{-1} .
- b) La température à laquelle la pression de sublimation de C_2H_2 est égale à 1 atm.
- c) La chaleur latente de vaporisation ΔH_v de C_2H_2 en kJ.mol^{-1} .
- d) La pression de vapeur saturante (en atm) de C_2H_2 à 200 K.

2°) Tracer schématiquement le diagramme du corps pur C_2H_2 (coordonnées T, P) en mentionnant tous les points donnés ou calculés précédemment. Ajouter sur le diagramme le point critique (308,3 K, 61 atm).

On considère la réaction de chloration du benzène en phase gazeuse :



Le benzène est noté B, et le chlorobenzène C, ce qui permet de simplifier l'écriture de l'équation :



Tous les essais sont réalisés dans une enceinte de volume $V=5,00 \text{ m}^3$ et la température est maintenue constante lors de chaque essai et égale à 602 K.

Toutes les espèces sont gazeuses et seront considérées comme des gaz parfaits. On donne la valeur de la constante des gaz parfaits $R=8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

L'expérience a montré que la vitesse spécifique de cette réaction peut se mettre sous la forme :

$$-\frac{dP_B}{dt} = k_p \cdot (P_B)^a \cdot (P_{\text{Cl}_2})^b \quad \text{ou encore} \quad -\frac{d[B]}{dt} = k_c \cdot [B]^a \cdot [\text{Cl}_2]^b$$

On se propose de déterminer les ordres partiels a et b respectivement par rapport au benzène et au dichlore.

Partie A

On introduit initialement $n_1=0,500 \text{ mol}$ de B et $n_2=100 \text{ mol}$ de dichlore dans l'enceinte. La température est de 602 K.

1°) Quelle est la pression initiale dans l'enceinte ?

2°) Quelle est la pression partielle initiale de B ? On la notera $P_{B,0}$.

3°) Que devient l'expression de vitesse dans ce cas ?

La pression partielle de B est suivie, au cours du temps. On trouve :

t (s)	5	10	20	30	40	60	80	100
P_B (mbar)	4,72	4,46	3,97	3,54	3,16	2,51	1,99	1,58

La représentation graphique de $\ln \frac{P_{B,0}}{P_B} = f(t)$ est donnée ci-joint (voir courbe fournie).

4°) Quel est alors l'ordre partiel par rapport au benzène B ? (justifier).

5°) Déterminer la constante de vitesse apparente k_{app} .

6°) Calculer le temps de demi-réaction.

Terminez la page SVS

Partie B

On introduit $n_1=5,00$ mol de B et $n_2=n_1=5,00$ mol de dichlore dans l'enceinte. Le suivi de la concentration de B au cours du temps donne :

t (mn)	0	2	5	8	10	15	20	25	30
[B] (10^{-3} mol/l)	1	0,750	0,520	0,382	0,318	0,215	0,154	0,116	0,091

1°) Montrer dans ce cas, que l'intégration de l'équation de vitesse, pour un ordre global $n \neq 1$, peut conduire à la relation :

$$\alpha^{1-n} - 1 = (n-1) \cdot \tau \quad \text{avec } \alpha = \frac{[B]}{[B]_0} \text{ et } \tau = k \cdot [B]_0^{n-1} \cdot t$$

2°) En comparant la courbe expérimentale $\alpha = f(\ln t)$ avec les courbes théoriques $\alpha = f(\ln \tau)$, quelle est alors la valeur de l'ordre global n ?

3°) Quel est l'ordre partiel par rapport au dichlore ?

4°) Quelle est la valeur de la constante de vitesse cinétique ?

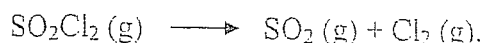
5°) Calculer le temps de demi-réaction.

6°) Montrer qu'il y a concordance entre cette valeur de la constante de vitesse et celle trouvée plus haut (partie A).

Examen de Cinétique Chimique
Session de Rattrapage
(Durée : 1h)

EXERCICE 1

A 270°C, le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 noté A se dissocie totalement selon l'équation bilan :



Tous les constituants sont gazeux et assimilés à des gaz parfaits.

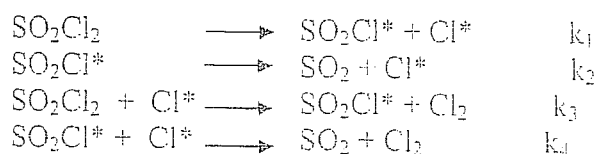
Dans un récipient de volume constant, préalablement vide, on introduit du chlorure de sulfuryle et on porte le tout à 270°C. On suit l'évolution de la réaction par mesure de la pression totale P dans le récipient, on obtient les résultats suivants.

t (min)	0	50	100	150	200	250
P (Pa)	40786	43985	46784	49450	51982	54248

- Démontrer que la réaction suit une cinétique d'ordre 1.
- Calculer la constante de vitesse k.
- Calculer le temps de demi-réaction à 270°C.
- On donne le temps de demi-réaction obtenu pour deux températures d'étude $T_1 = 280^\circ\text{C}$; $t_{1/2} (1) = 187.00$ min. $T_2 = 330^\circ\text{C}$; $t_{1/2} (2) = 4.21$ min. En déduire l'énergie d'activation de la réaction.
- Calculer la pression du réactif A pour un temps $t = 180$ min.

EXERCICE 2

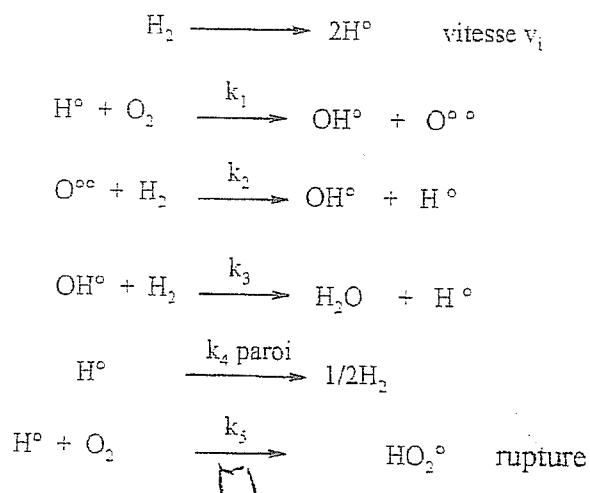
On admet que la décomposition de SO_2Cl_2 suit un mécanisme radicalaire décrit ci-dessous :



k_1 , k_2 , k_3 et k_4 sont les constants de vitesse associées aux étapes élémentaires.

- Etablir en appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires SO_2Cl^* et Cl^* , l'expression des concentrations molaires de ces espèces en fonction des constantes de vitesse k_1 , k_2 , k_3 , k_4 et éventuellement des concentrations molaires des espèces chimiques intervenant dans l'équation bilan.
- En déduire la vitesse de décomposition de SO_2Cl_2 .

Exercice III : On suppose que l'oxydation de H_2 sous basse pression obéit au mécanisme suivant :



Nous supposons que l'approximation de l'état stationnaire est applicable à toutes les espèces intermédiaires sauf au radical H° . En déduire les vitesses $\frac{d[H^\circ]}{dt}$ et $\frac{d[O_2]}{dt}$ en fonction des seules concentrations $[H^\circ]$ et $[O_2]$.

- 1- En supposant que la vitesse d'initiation et la vitesse de l'étape de rupture sont négligeables devant la vitesse des étapes ultérieures, trouver $[H^\circ]$ en fonction de $[O_2]$
- 2- Calculer $v_R = - \frac{d[O_2]}{dt}$

Epreuve de spectroscopie organique

Durée 1 heure

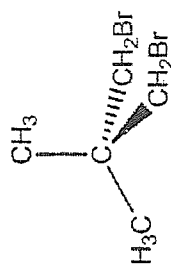
Les tableaux spectroscopiques sont autorisés

Remarque à lire :

Avant de répondre aux questions d'un exercice, il faut d'abord, le lire en entier rapidement, afin d'en comprendre le but. Ne pas perdre de temps sur une question relativement difficile, plutôt il faut l'admettre et passer à la question suivante.

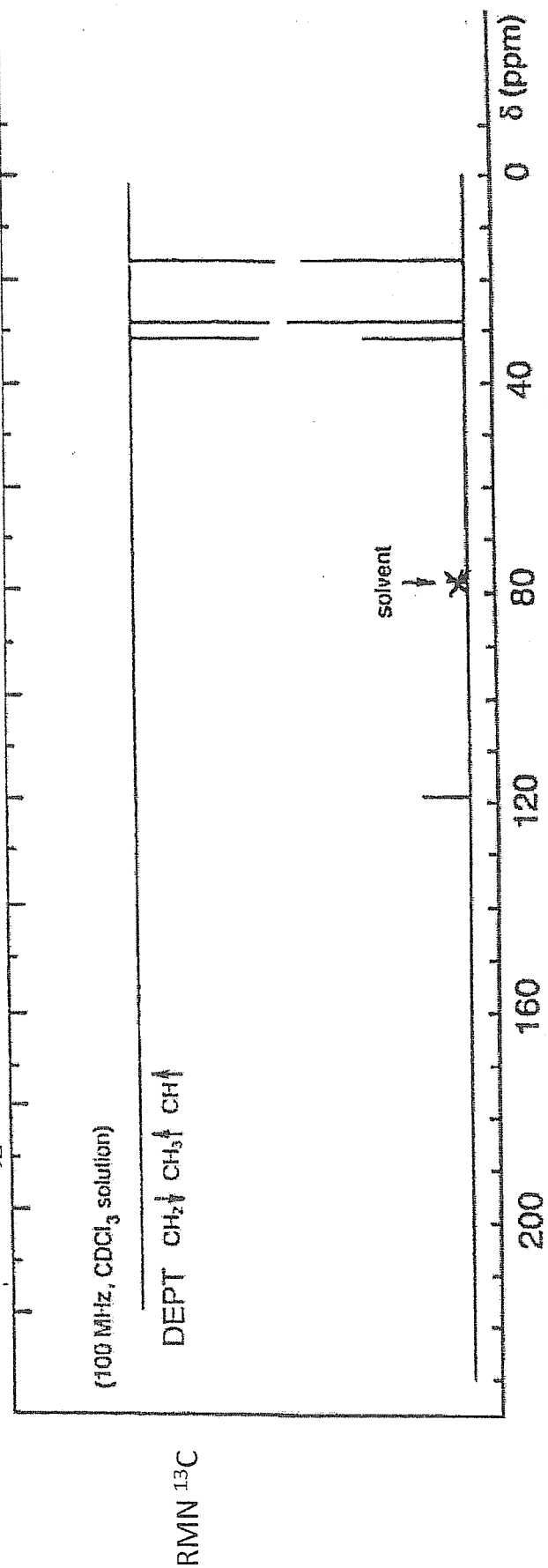
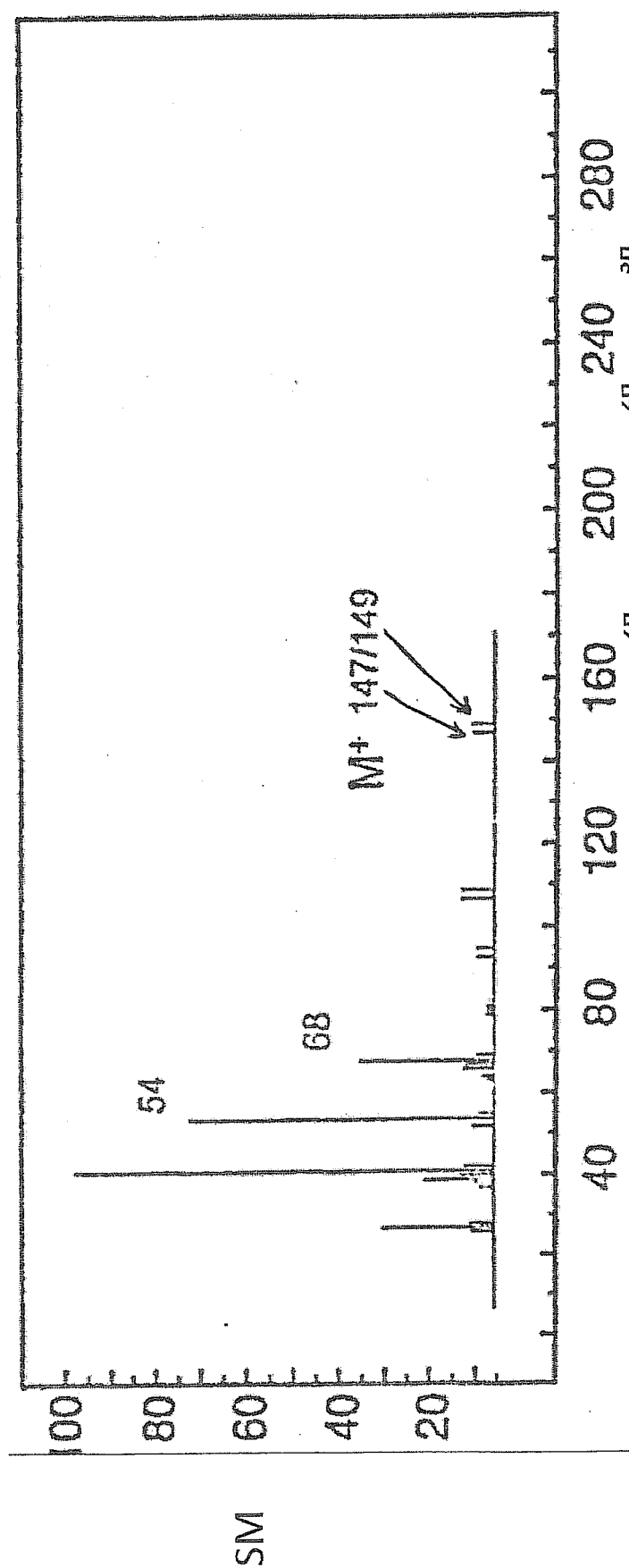
I) Comment la spectroscopie RMN¹H peut-elle servir à différencier le 1,1-dibromoéthane du 1,2-dibromoéthane?

II) Combien de signaux y'aura-t-il dans le spectre RMN¹H de ce composé suivant ?
Quel sera leur intégration relative?

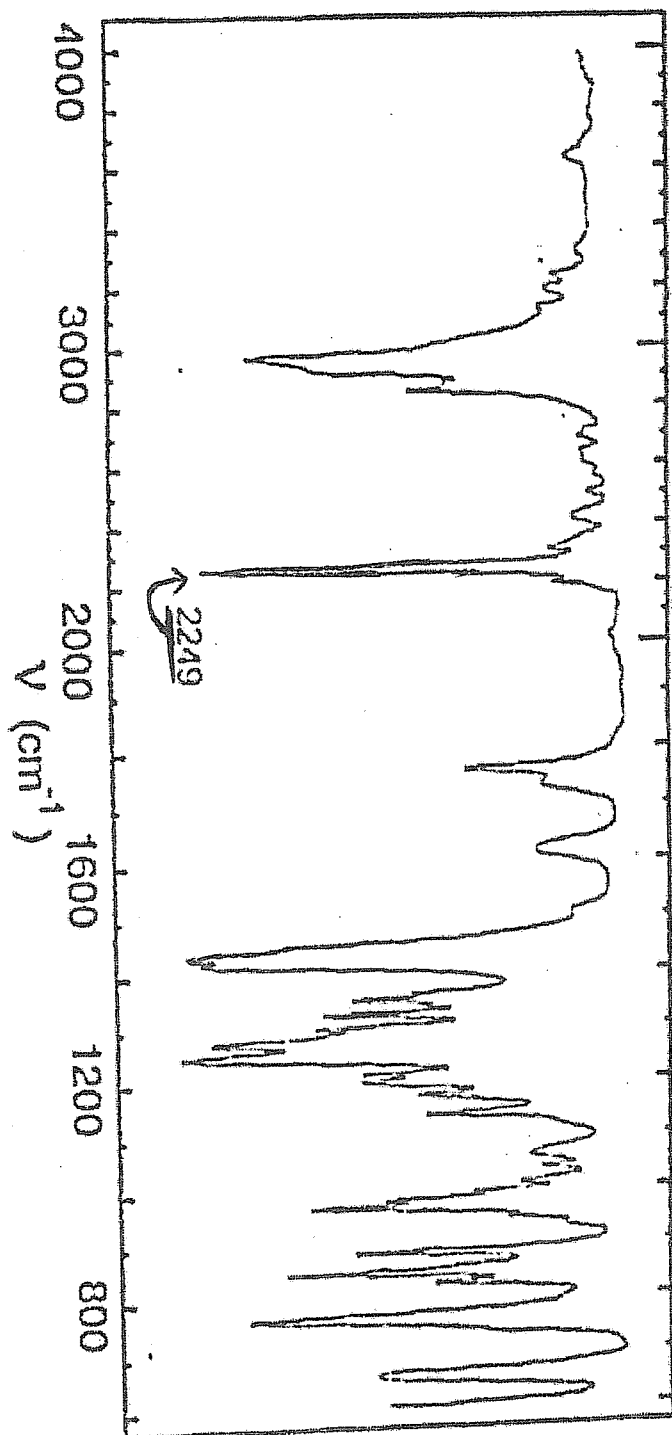


III) On se dispose d'un dérivé monoazoté et monohalogéné dont la formule brute est C₄H₆NX.

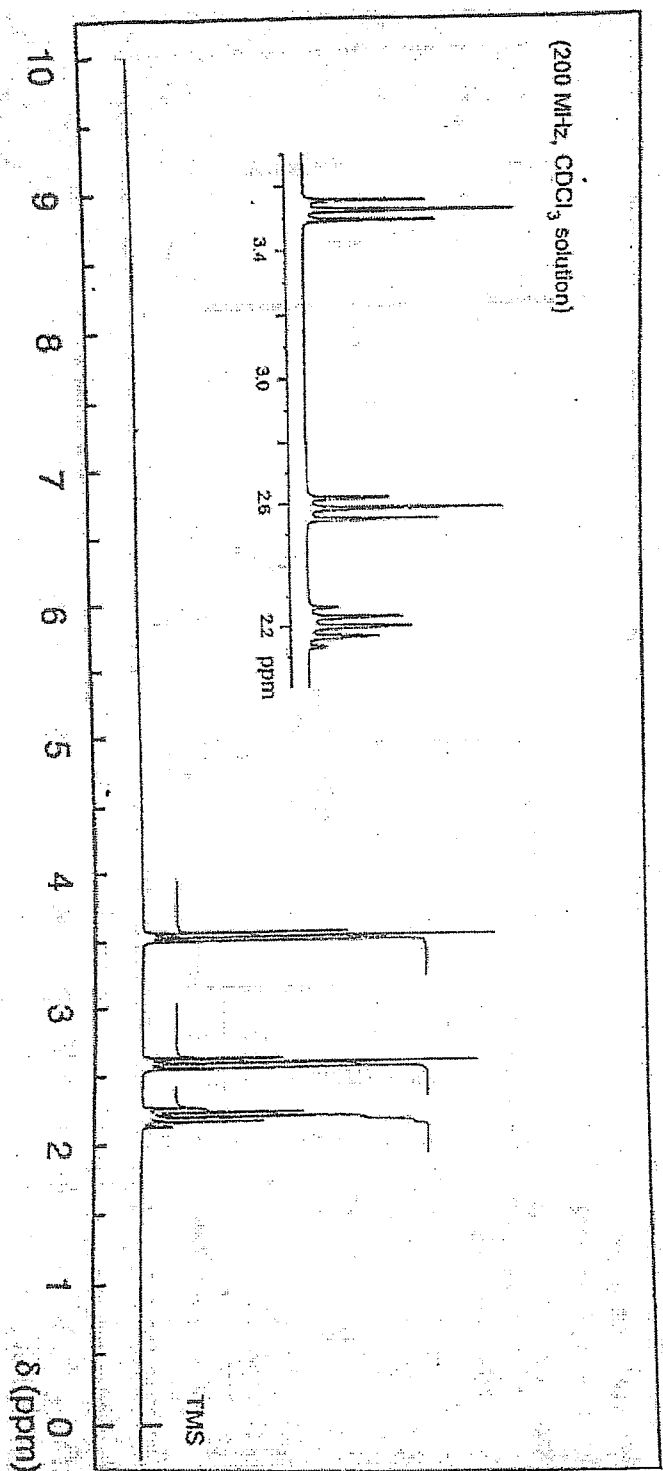
- 1- déterminer la nature de l'halogène X en justifiant votre réponse.
- 2- Calculer le degré d'insaturation de ce composé.
- 3- Interpréter le spectre de RMN¹³C. La molécule est-elle symétrique? Justifier votre réponse.
- 4- Déterminer la fonction de la molécule à partir du spectre de l'IR.
- 5- A partir de la RMN¹H, déterminer les différents fragments composant la molécule en justifiant votre réponse et en précisant à chaque fois de quel système de spin il s'agit.
- 6- Agencer les fragments afin de construire une molécule qui correspondrait aux spectres.
- 7- Explique la nature de la coupure de la formation du fragment à m/z = 54 et à 68..



Spectre I.R



RMN¹H



Epreuve de spectroscopie organique Durée 1 heure

Les tableaux spectroscopiques sont autorisés

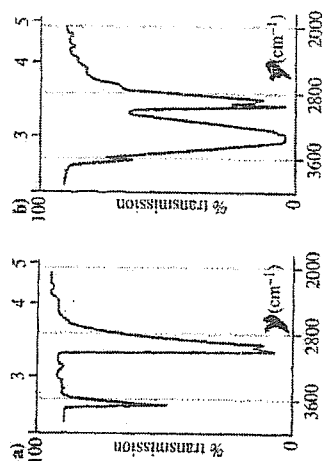
Exercice I Les spectres a et b représentent tous les deux un extrait du spectre infrarouge de (5 points) l'éthanol soit en phase vapeur, soit en solution dans le tétrachlorométhane.

Attribuer à chacun des spectres l'état de l'alcool correspondant en expliquant les différences observées

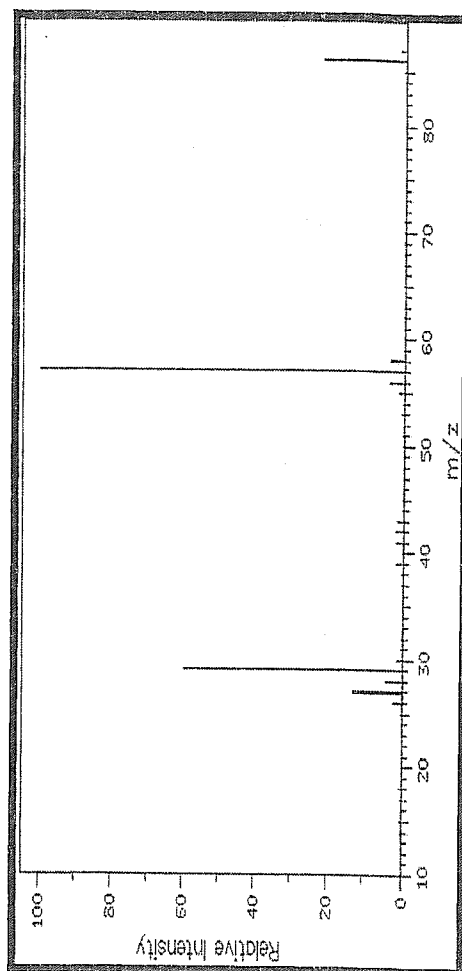
Exercice II
(5 points)

A partir du spectre ci-dessous, trouver la formule brute en analysant le massif moléculaire. Sachant que ce produit est une cétone composée que de carbone, d'hydrogène et un oxygène.

Proposer une formule développée pour ce composé en vous appuyant sur les fragmentations observées.



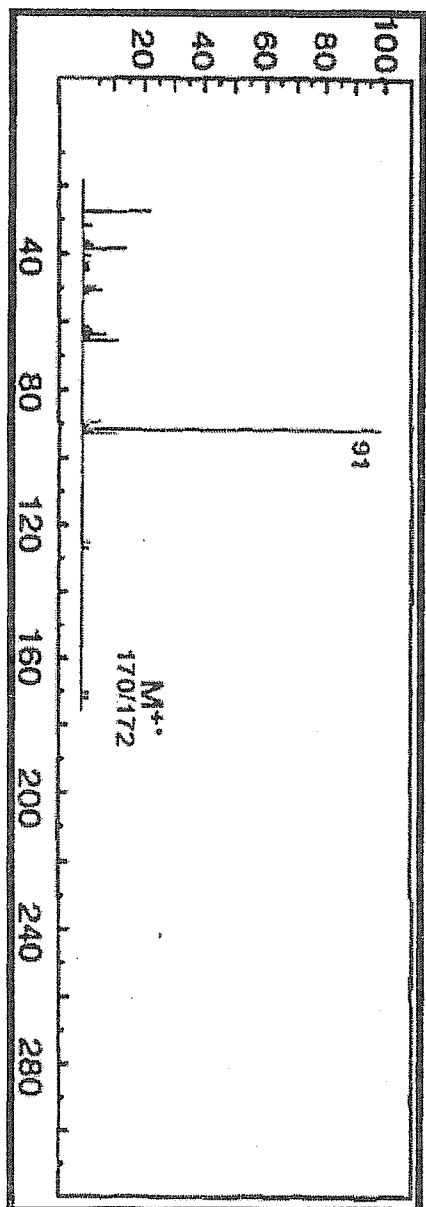
masse	%	masse	%	Massif moléculaire
26.0	2	43.0	1	M (86) 100
27.0	12	55.0	1	M+1 (87) 5.2
28.0	4	56.0	3	M+2 (88) 0.4
29.0	59	57.0	100	
30.0	1	58.0	3	
33.0	1	66.0	21	
41.0	2	87.0	1	
42.0	1			



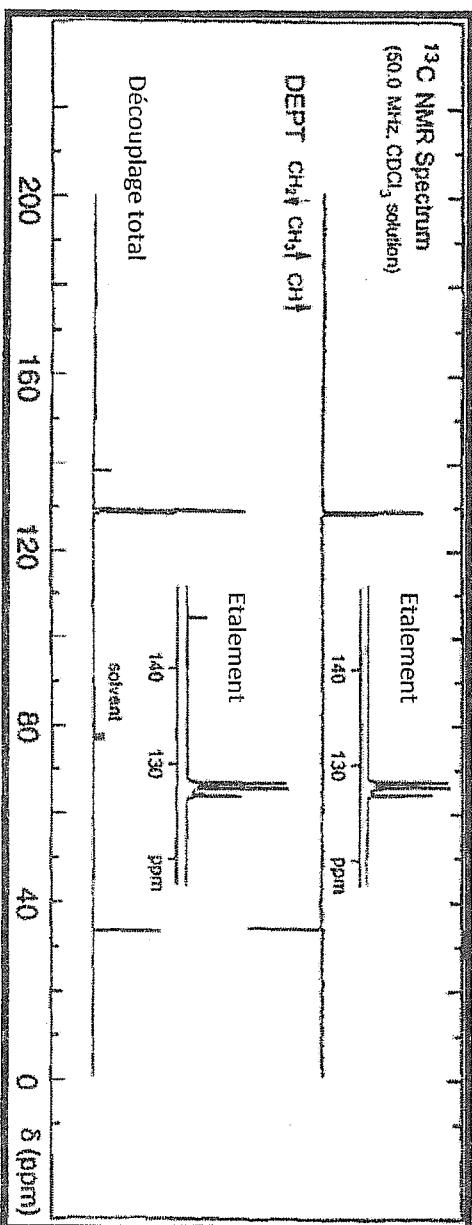
Exercice III On se dispose d'un composé organique monohalogéné dont la formule brute est C_7H_7X . (10 points)

- 1- déterminer la nature de l'halogène X en justifiant votre réponse.
- 2- Calculer le degré d'insaturation de ce composé.
- 3- Interpréter le spectre de RMN¹³C. La molécule est-elle symétrique? Justifier votre réponse
- 4- proposer une formule développée pour ce composé qui correspondrait à ces spectres.
- 5- Explique la nature de la coupure de la formation du fragment à $m/z = 91$.

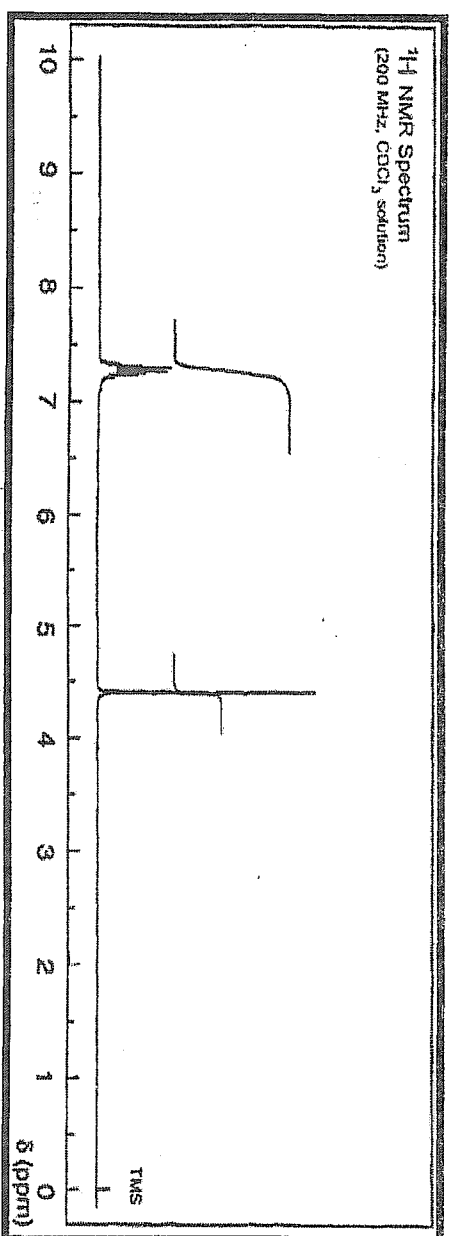
SM

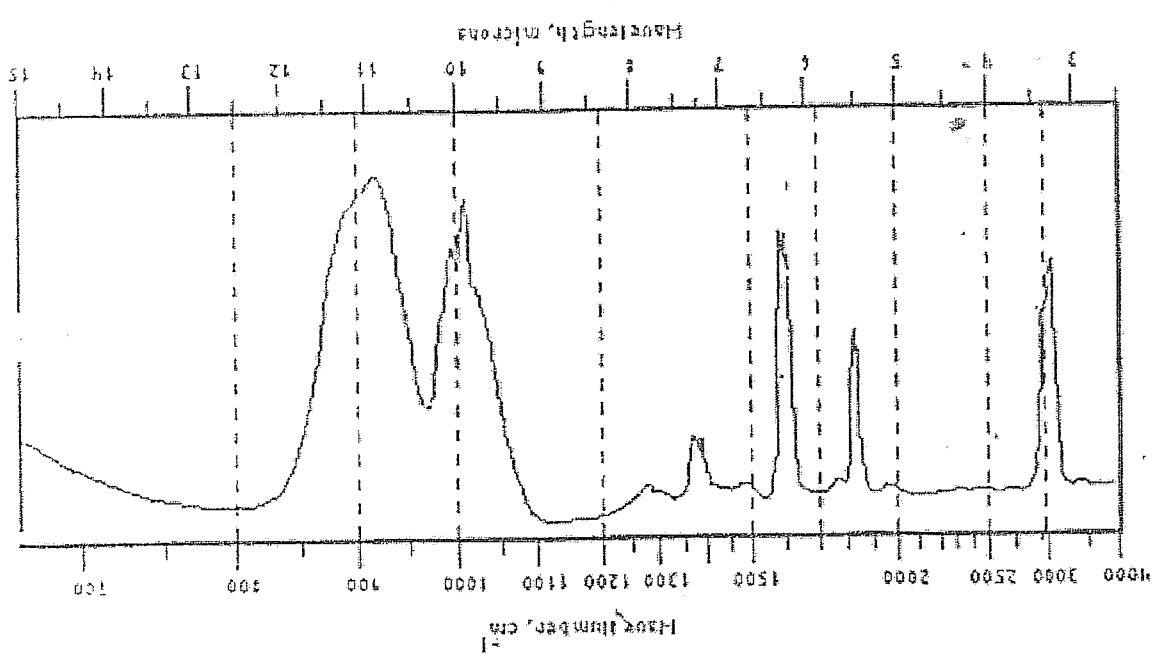
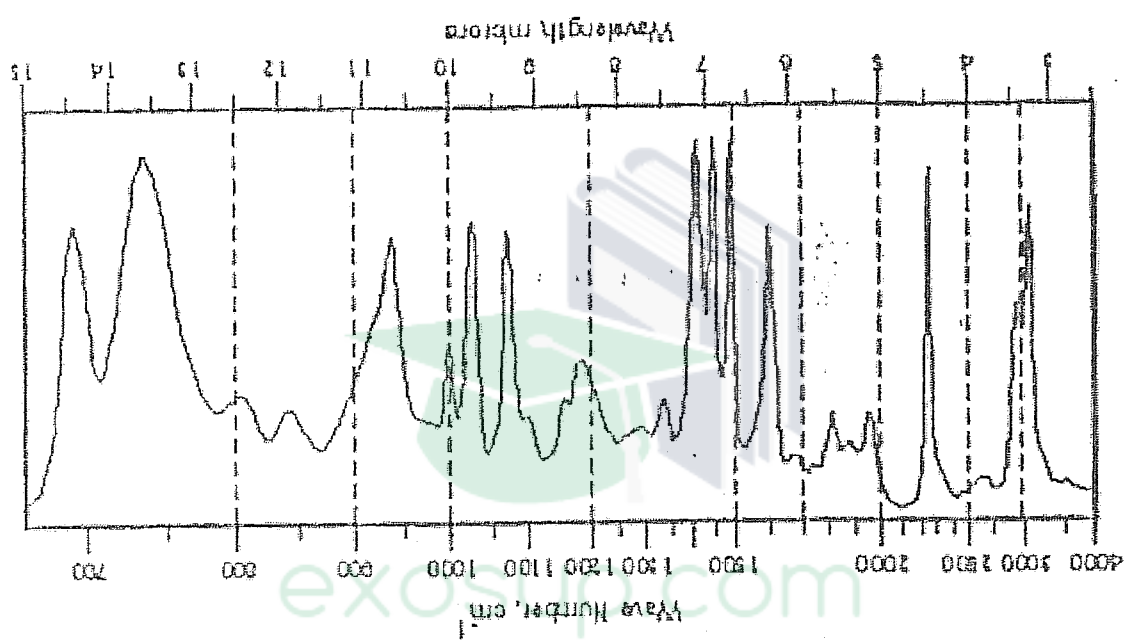
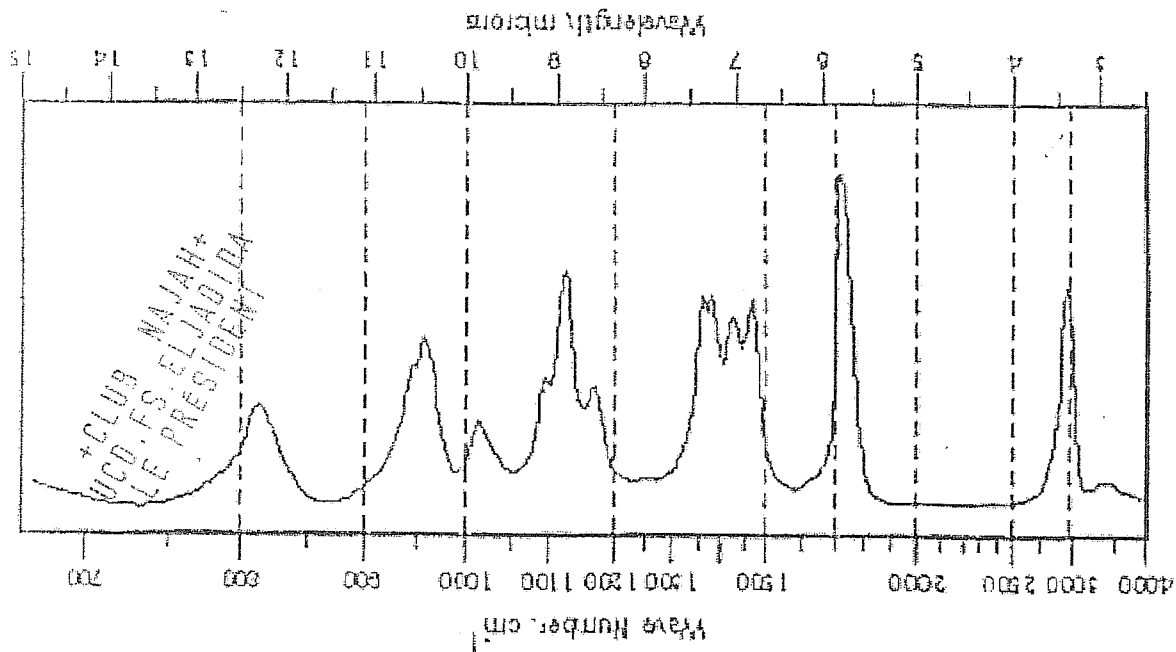


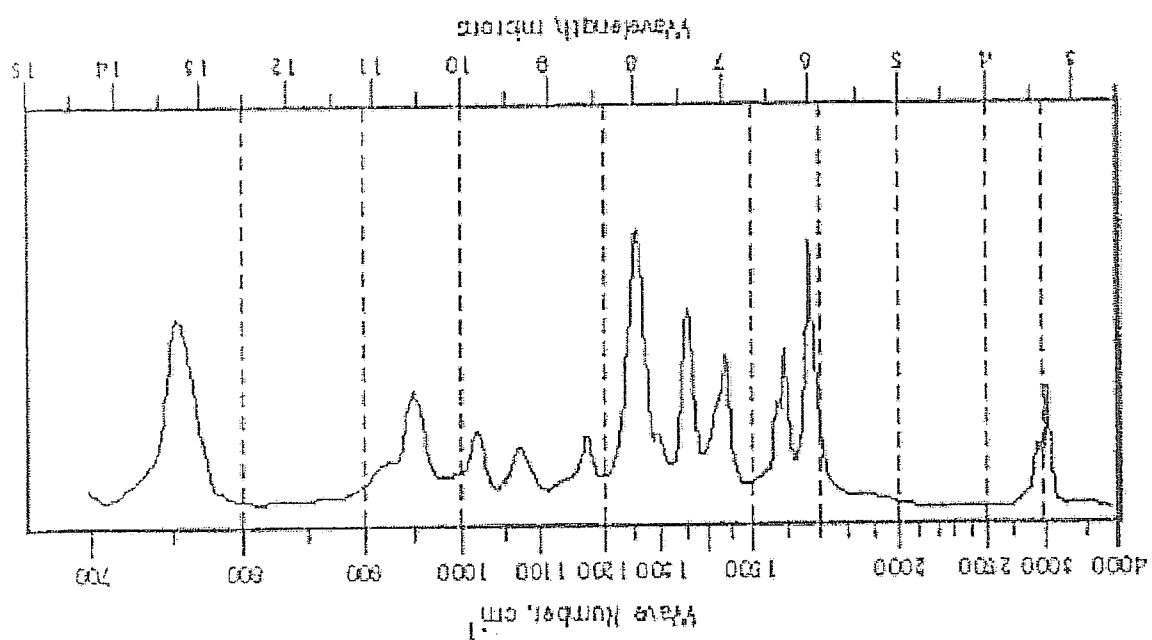
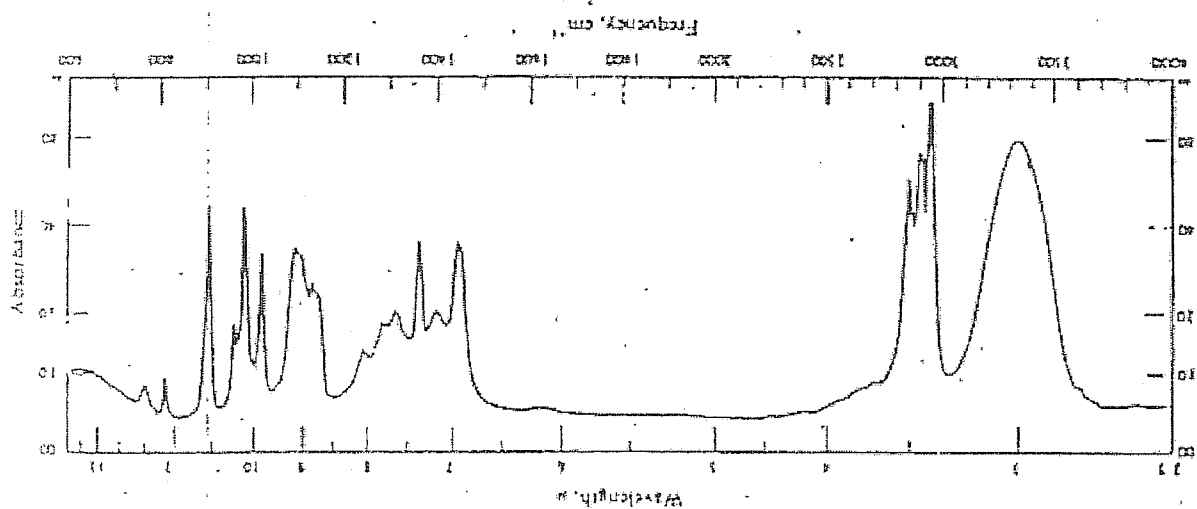
RMN ^{13}C

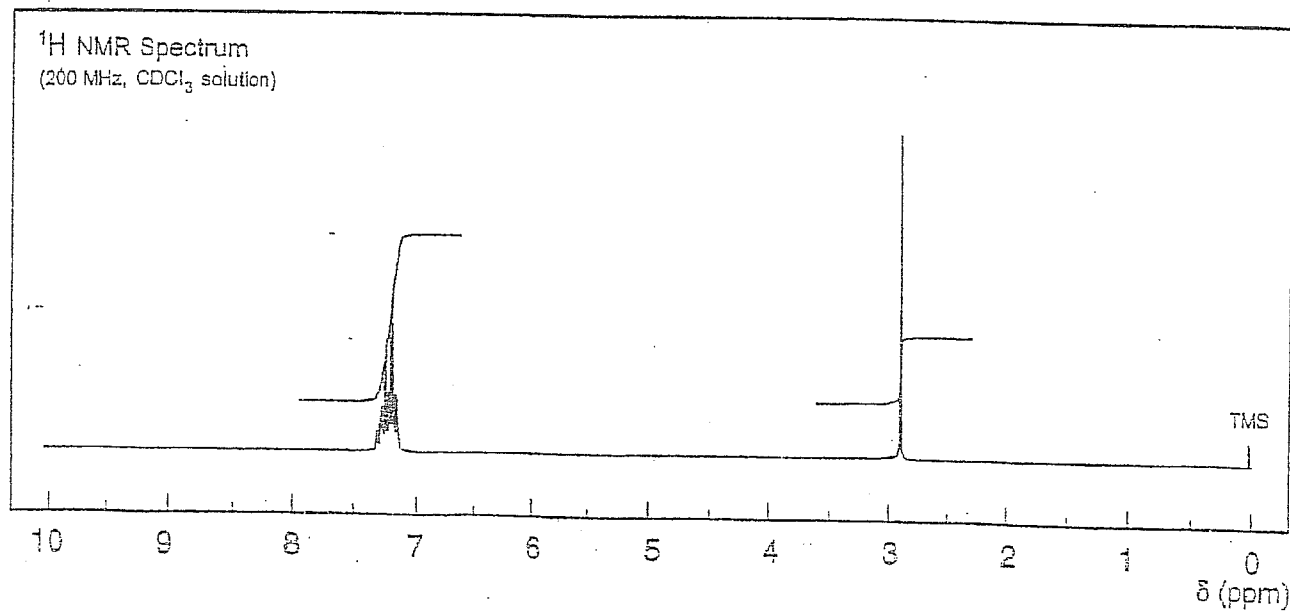
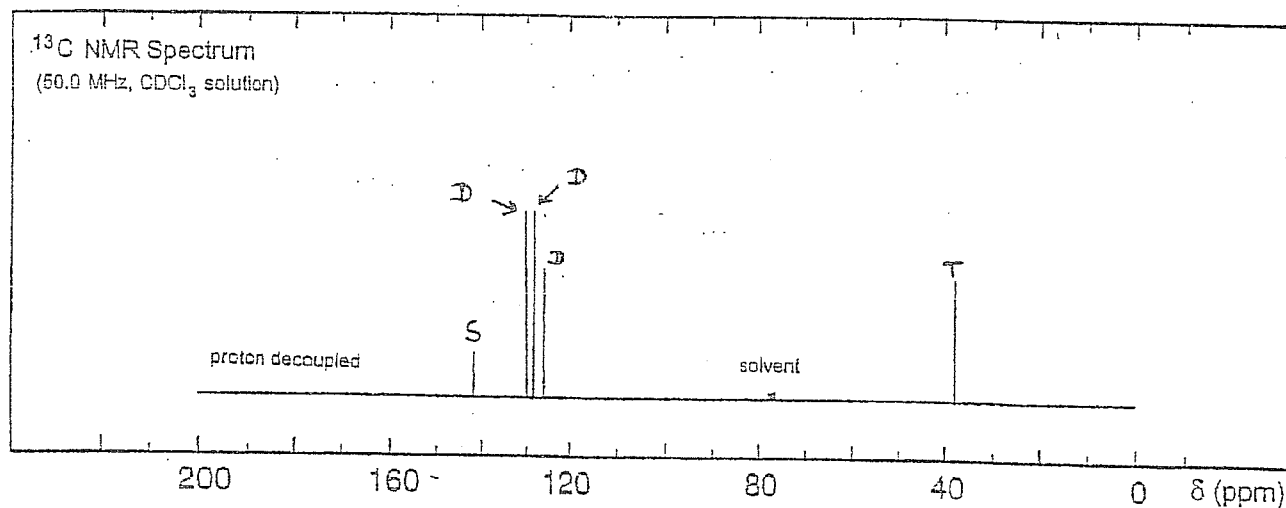
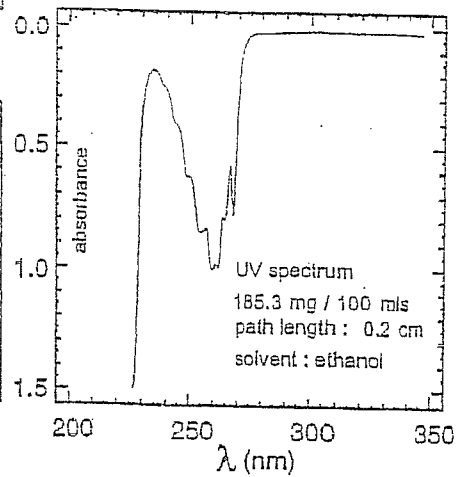
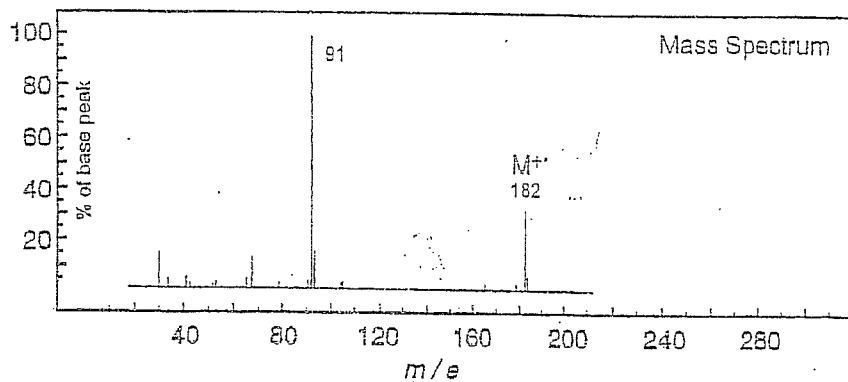
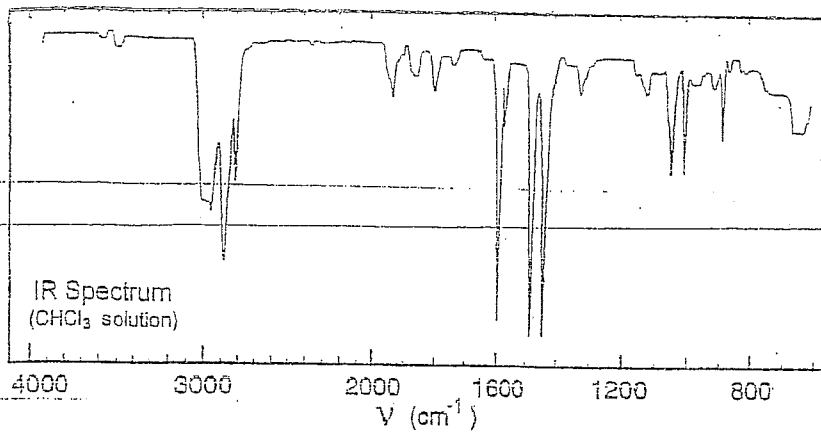


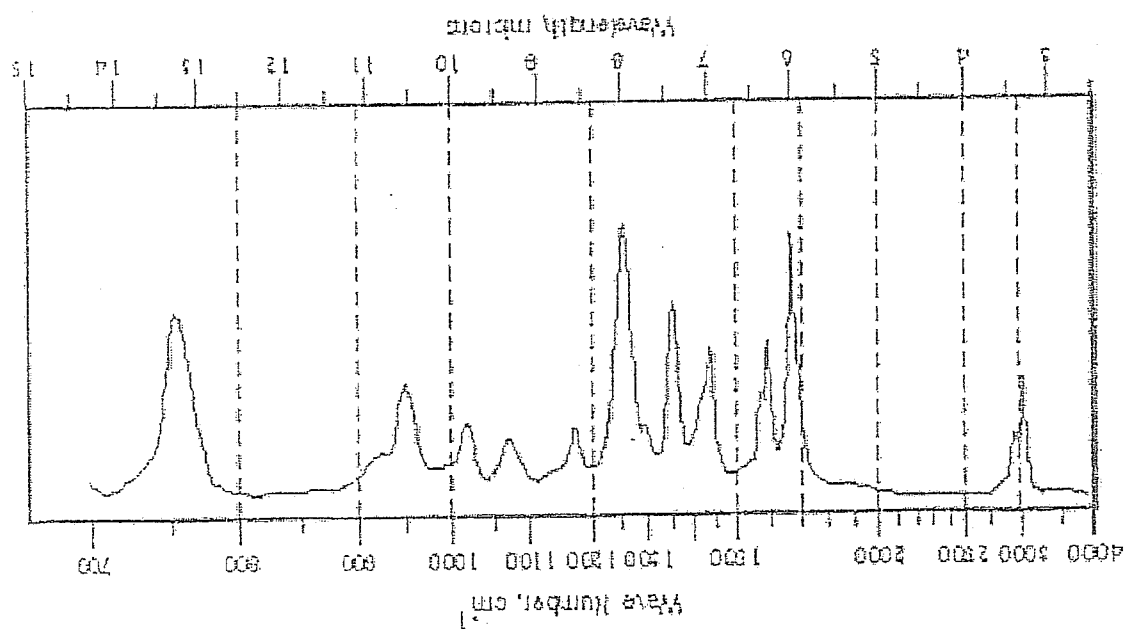
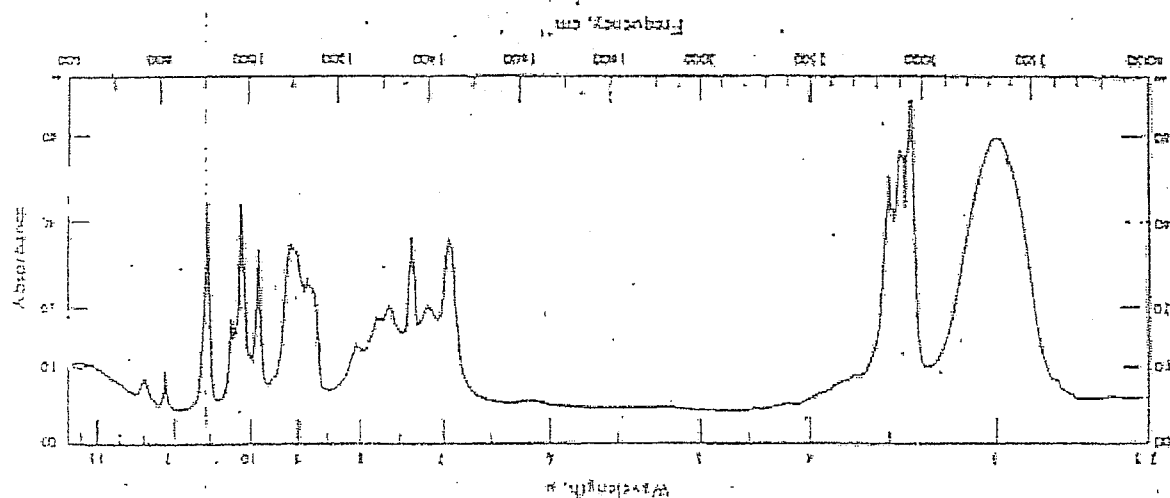
RMN 1H











Epreuve de Cinétique Chimique SMC4
(Durée : 1h30)

Exercice I :

L'hydrogénation du benzène en solution et à la surface d'un ruban de platine est suivie par la variation de sa concentration dans le milieu réactionnel en fonction du temps.

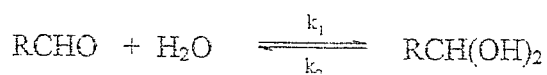
A 20 °C, on a relevé les valeurs suivantes :

t(s)	0	30	60	120	180
C(mol/L)	0.120	0.109	0.096	0.072	0.048

- 1) Démontrer que la réaction est d'ordre 1.
- 2) Calculer la constante cinétique de cette réaction à température de l'expérience.
- 3) Déterminer le temps de demi-réaction.
- 4) Que vaut la valeur de la vitesse de cette réaction à 100 s.

Exercice II :

A l'instant $t = 0$, on introduit une concentration C_0 de l'aldéhyde RCHO dans l'eau (solvant). Il se produit les réactions opposées (ordre 1 dans les deux sens) :



- a. Etablir la loi de vitesse (relation entre a , x , x_∞ , k_1 , k_2 et t)
- b. La loi cinétique est suivie en mesurant la concentration de [RCHO] en fonction du temps. On trouve le tableau ci-dessous. Déterminer k_1 et k_2

t (min)	0	10	20	25	35	53	69	∞
[RCHO] (mol/L)	0,2	0,13	0,09	0,073	0,054	0,034	0,027	0,021

TPSV

EPREUVE DE L'ELEMENT DE MODULE
CRISTALLOGRAPHIE
4^{ème} SEMESTRE
(Durée : 45mn)

Documents interdits

On considère le groupe d'espace $Amm2$.

1 – Quels sont : le mode de réseau (à expliciter), le groupe ponctuel, de Laue, le système cristallin et les paramètres correspondants à ce groupe d'espace.

2 – Faire la projection sur le plan $(x O y)$ de ce groupe d'espace en représentant tous les éléments de symétrie. Figurer sur la même figure toutes les positions équivalentes à partir d'une position d'ordre générale $x y z$. et même celles dues au mode de réseau A .

3 – Schématiser tous les autres éléments de symétries régénérés par les éléments de symétrie de départ.

4 – Préciser les coordonnées des positions particulières possibles.

Epreuve de cristallographie et radiocristallographie
Module Chimie Minérale 2, Filières S.M.C. 4
Durée : 1h30mn - Documents non autorisés

PARTIE A (CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE)

Sachant qu'un groupe d'espace admet les positions générales équivalentes suivantes :

$$(x,y,z) ; (\bar{x}, \bar{y}, z) ; (x, \bar{y}, z+1/2) ; (\bar{x}, y, z+1/2) ; \\ (x+1/2, y+1/2, z) ; (\bar{x}+1/2, \bar{y}+1/2, z) ; (x+1/2, \bar{y}+1/2, z+1/2) ; (\bar{x}+1/2, y+1/2, z+1/2)$$

- 1 – Trouver les éléments de symétrie qui relient les quatre premières positions.
- 2 – Quelle est la classe de symétrie correspondante ?
- 3 – S'agit-il d'une classe holoèdre ou mérièdre. Justifier votre réponse en calculant le degré de symétrie ?
- 4 – A quel système cristallin peut-on attribuer cette classe de symétrie ?
- 5 – Quel est le mode du réseau ?
- 6 – En déduire le symbole de ce groupe d'espace
- 7 – Tracer la projection de ce groupe dans le plan (xoy) en représentant tous les éléments de symétrie de ce groupe.

PARTIE B (RADIOCRISTALLOGRAPHIE)

- 1 – Quelle est la différence entre un rayonnement X dur et mou ? Lequel est utilisé pour la diffraction X ?
- 2 – Quelle est la condition pour qu'une famille de plan (h k l) diffracte les rayons X ?
- 3 – Pour une maille l'amplitude du rayonnement X diffracté s'écrit sous la forme :

$$A^{\text{maille}} = A^e \cdot \sum_{j=1}^n f_{aj} e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Que représentent les termes A^e , f_{aj}

- 4 – Soit un composé cristallisant dans le système cubique avec le mode de réseau F.
 - a – Donner les coordonnées réduites des positions générales
 - b – Donner l'expression du facteur de structure pour la famille réticulaire (h k l).
 - c – Calculer le facteur de structure pour la famille (1 2 1). Que peut-on conclure ?
- 3 – Sachant que la raie de diffraction de la famille (1 1 1) est enregistrée à $2\theta = 28,1^\circ$
 - a – Calculer la distance réticulaire pour cette famille.
 - b – Calculer le paramètre a de la maille.

Données :

$$\lambda_{RX} = 1,5405 \text{ \AA}$$

Epreuve de cristallographie et radiocristallographie
Module Chimie Minérale 2, Filières S.M.C. 4
Durée : 1h30mn - Documents non autorisés
Session de rattrapage

CLUB NAJAH+
UCD.FS. ELJADIDA
LE PRESIDENT

PARTIE A (CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE)

- 1) Tracer la projection stéréographique de la classe de symétrie $4/m$.
- 2) Donner la liste des opérations de symétrie de cette classe.
- 3) Calculer le degré de symétrie. Déduire s'il s'agit d'une classe holoèdre ou mérièdre.
- 4) A quel système cristallin peut-on associer cette classe de symétrie ?
- 5) Représenter le groupe d'espace $P4/n$ dans le plan xoy avec l'origine sur un centre d'inversion.
- 6) Tracer toutes les opérations de symétrie du groupe.
- 7) Donner les positions générales équivalentes.

PARTIE B (RADIOCRISTALLOGRAPHIE)

- 1) Quelles sont les différents domaines d'applications des rayons X ?
- 2) Pourquoi la diffraction X indique toujours la présence d'un centre de symétrie même pour les structures non centrosymétriques ?
- 3) Pour un mode de réseau C (face C centrée),
 - a. Donner les coordonnées réduites générales
 - b. Donner l'expression du facteur de structure F_{hkl}
 - c. Déterminer la condition d'extinction.
- 4) Pour un composé cristallisant dans le système cubique avec $a = 3,5 \text{ \AA}$, la diffraction des RX par la famille $(1\ 1\ 1)$ est observée à un angle $2\theta = 44,80^\circ$
 - a. Calculer la distance réticulaire d_{111}
 - b. Calculer la longueur d'onde λ des rayons X utilisés.

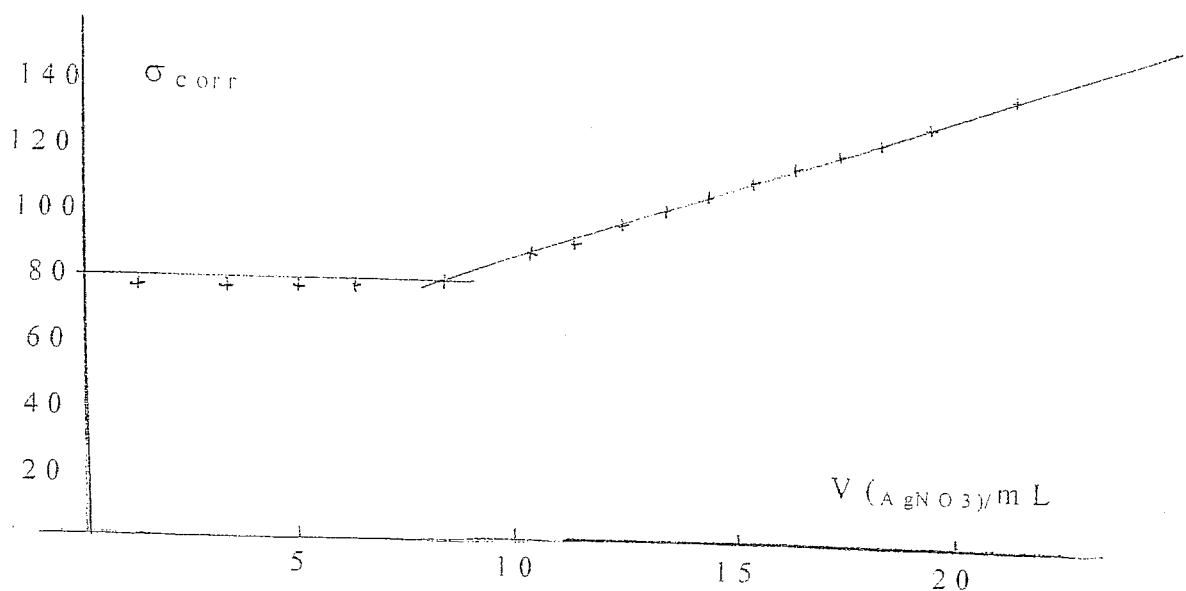
Électrochimie analytique

I- Un échantillon de 1.0 g de zinc métallique est dissous dans 50 ml de HCl 6 mol.L^{-1} , et dilué dans une fiole jaugée de 250 mL. On effectue la polarographie sur 25 mL de cette solution, après avoir ajouté quelques gouttes d'agent surfactant, et avoir éliminé l'oxygène par bullage d'azote.

Un polarogramme, enregistré de 0 à -1 V, indique $i_d = 32$ unités pour un $E_{1/2} = -0,65 \text{ V}$ (qui n'est pas le potentiel de demi-vague du zinc). 5 ml d'une solution de CdCl_2 $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ sont ajoutés directement dans la cuve polarographique contenant la solution de zinc; on obtient cette fois, pour la vague précédente, $i_d = 77.5$ unités. Quel est le pourcentage d'impureté de cadmium dans l'échantillon de zinc?

II- Le lait contient des sels minéraux à raison de 9 g.L^{-1} pour un lait de vache. La teneur usuelle en ions chlorure est de l'ordre de 1 à 2 g.L^{-1} . On cherche à calculer la concentration massique en ions chlorure dans un lait de vache entier. Ce titrage par peut être suivi par conductimétrie. En effet 25,0 mL de lait et les introduire dans une fiole jaugée et complétée 100,0 mL avec de l'eau distillée (S_1).

Dans un grand bécher, on introduit 10,0 mL de la solution (S_1) à laquelle on a ajouté environ 250 mL d'eau distillée. Ce mélange est titré, par conductimétrie, par une solution (S_2) de nitrate d'argent I de concentration molaire $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les résultats obtenus sont représentés par la courbe $\sigma = f(V_{\text{AgNO}_3})$ suivante :



ion	Cl^-	NO_3^-	Ag^+
Conductivité ionique molaire $\lambda^0 \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$	$76,31 \cdot 10^{-4}$	$71,42 \cdot 10^{-4}$	$61,9 \cdot 10^{-4}$
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	35,5	62,0	107,9

- 1) Deux additions d'eau ont été effectuées au cours de ce dosage: une dans la fiole, l'autre dans le bécher. Expliquer chacune de ces additions d'eau.
- 2) Donner l'équation de dosage et le nom de la réaction.
- 3) Donner la relation donnant le volume V_E à l'équivalence et donner sa valeur.
- 4) Expliciter les expressions de $\sigma = f(V_{\text{ajouté}})$, avant et après l'équivalence.
- 5) Interpréter les pentes de droites avant et après l'équivalence.
- 6) Ce lait est-il conforme aux normes usuelles ? justifier.

EL JADIDA

Département de Chimie

CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADID
LE PRÉSIDENT

ELECTROCHIMIE ANALYTIQUE

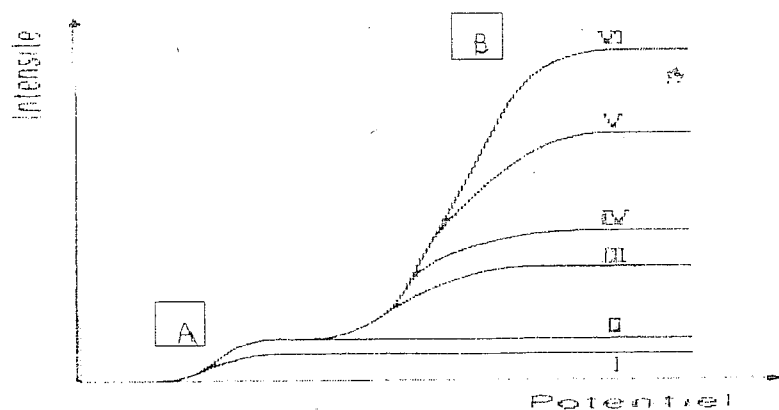
L'étudiant peut choisir entre l'exercice I ou II. L'exercice III est obligatoire.

I- Dosage conductimétrique d'un mélange acide éthanoïque – acide chlorhydrique – chlorure d'ammonium par une solution d'hydroxyde de sodium

1. Ecrire les équations bilans du dosage et calculer leurs constantes de réaction.
2. Préciser l'ordre dans lequel les acides sont dosés.
3. Combien de points équivalents peut-on prévoir ?
4. Prévoir l'allure de la courbe conductimétrique.

Données	Cation	H_3O^+	Na^+	NH_4^+
Acide acétique, $\text{pK}_a = 4,8$.	λ° (U.S.I.)	350.10^{-1}	50.10^{-1}	73.10^{-1}
Ion ammonium : $\text{pK}_a = 9,2$.	Anion	OH^-	Cl^-	CH_3CO_2^-
	λ° (U.S.I.)	198.10^{-1}	76.10^{-1}	41.10^{-1}

II- L'analyse par polarographie d'un composé $\text{Ox}_{\text{organique}}$ donne le polarogramme suivant :



Nom :
Prénom :

UNIVERSITE CHOUAIB DOUKKALI
FACULTE DES SCIENCES

Année Universitaire 2013/2014

EL JADIDA

ELECTROCHIMIE

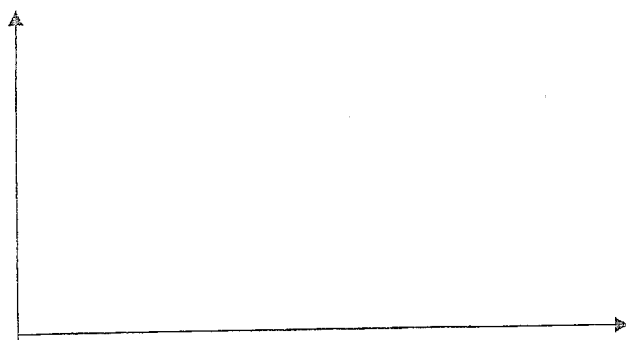
I- Titrages d'un comprimé de vitamine C

On réalise une solution S de volume $V_S = 100,0 \text{ mL}$, obtenue en dissolvant un comprimé broyé de vitamine C appelé «C500» dans de l'eau distillée

On titre par conductimétrie $V_a = 10,0 \text{ mL}$ de la solution S par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $C_b = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour cela, on ajoute au volume V_a initial près de 200 mL d'eau distillée, puis progressivement de l'hydroxyde de sodium en versant un volume V_b croissant.

1. Pourquoi doit-on ajouter un tel volume d'eau distillée avant d'effectuer le titrage conductimétrique ?

2. Comment varie la conductivité σ en fonction de V_b au cours du titrage ? Justifier et donner l'allure de la courbe, sachant que la conductivité initiale est non nulle



Donnée : $\lambda(\text{HO}^-) > \lambda(\text{A}^-)$

Nom :
Prénom :

II- Titrage de plomb.

On a une solution de Pb^{2+} de concentration inconnue $[\text{Pb}^{2+}]_x$ de volume $V_{\text{Pb}^{2+}} = 50 \text{ mL}$, on y plonge une électrode de plomb et on mesure une tension : $E = -0,4706 \text{ V}$. On y ajoute 5 mL d'une solution de $[\text{Pb}^{2+}] = 20 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et on mesure une tension : $E = -0,445 \text{ V}$.

1. Quel est le nom de cette méthode de titrage ?

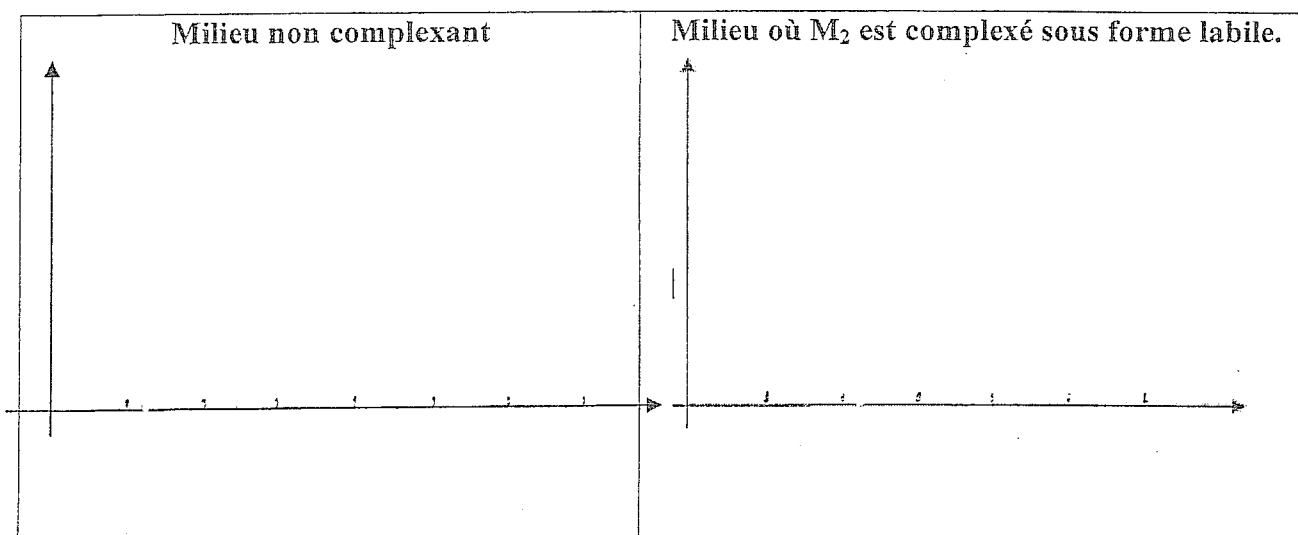
2. Calculez $[\text{Pb}^{2+}]_x$

On prendra $(RT/F) \log 10 = 0,592 \text{ V}$ à 25°C et on confondra l'activité d'une solution à sa concentration.

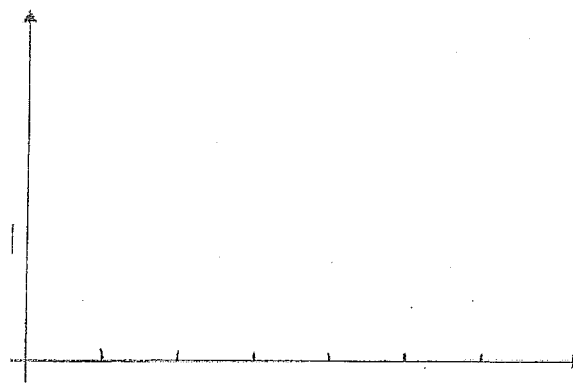
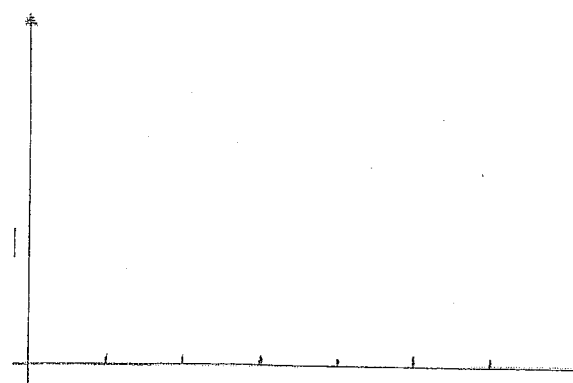
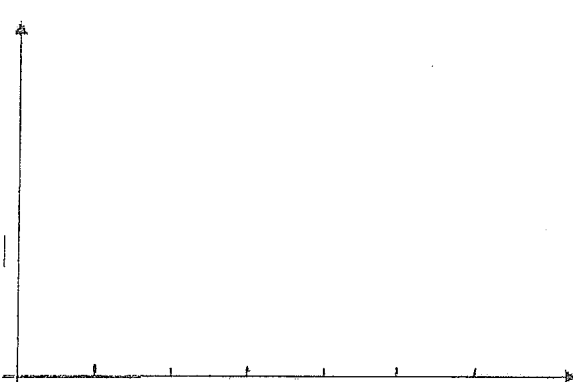
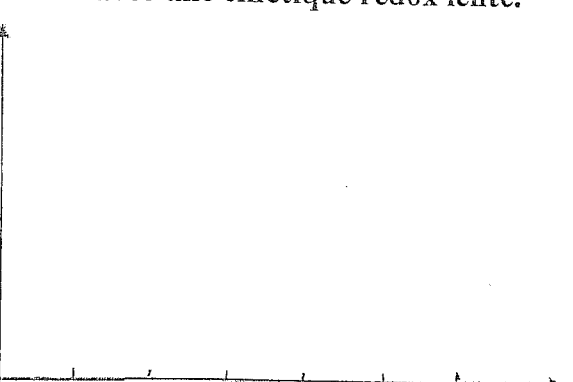
CLUB NAJAH
UCB.FS.KLJAD/DA
LE PRÉSIDENT

III- Polarographie

Dessiner, de manière qualitative, les courbes intensité-potentiel résultantes d'une expérience de polarographie effectuée dans une solution contenant deux métaux M_1^{2+} et M_2^{2+} en admettant que: $[\text{M}_1^{2+}] > [\text{M}_2^{2+}]$ et $E_{1/2}(\text{M}_1) = E_{1/2}(\text{M}_2) + 60 \text{ mV}$



Nom :
Prénom :

Milieu où M_2 est complexé sous forme d'un complexe chimiquement inerte sans activité redox. 	Milieu où M_2 est partiellement complexé (50%) sous forme d'un complexe chimiquement inerte sans activité redox. 
Milieu où M_2 est complexé sous forme d'un complexe chimiquement inerte avec une cinétique redox rapide. 	Milieu où M_1 est faiblement complexé et M_2 fortement complexé. Le complexe M_1 est labile et le complexe M_2 est chimiquement inerte avec une cinétique redox lente. 
Milieu où les deux métaux sont complexés. Pour les deux métaux, la réaction de transfert de charge est lente (irréversible) ainsi que la réaction chimique. 	

Nom
Prénom

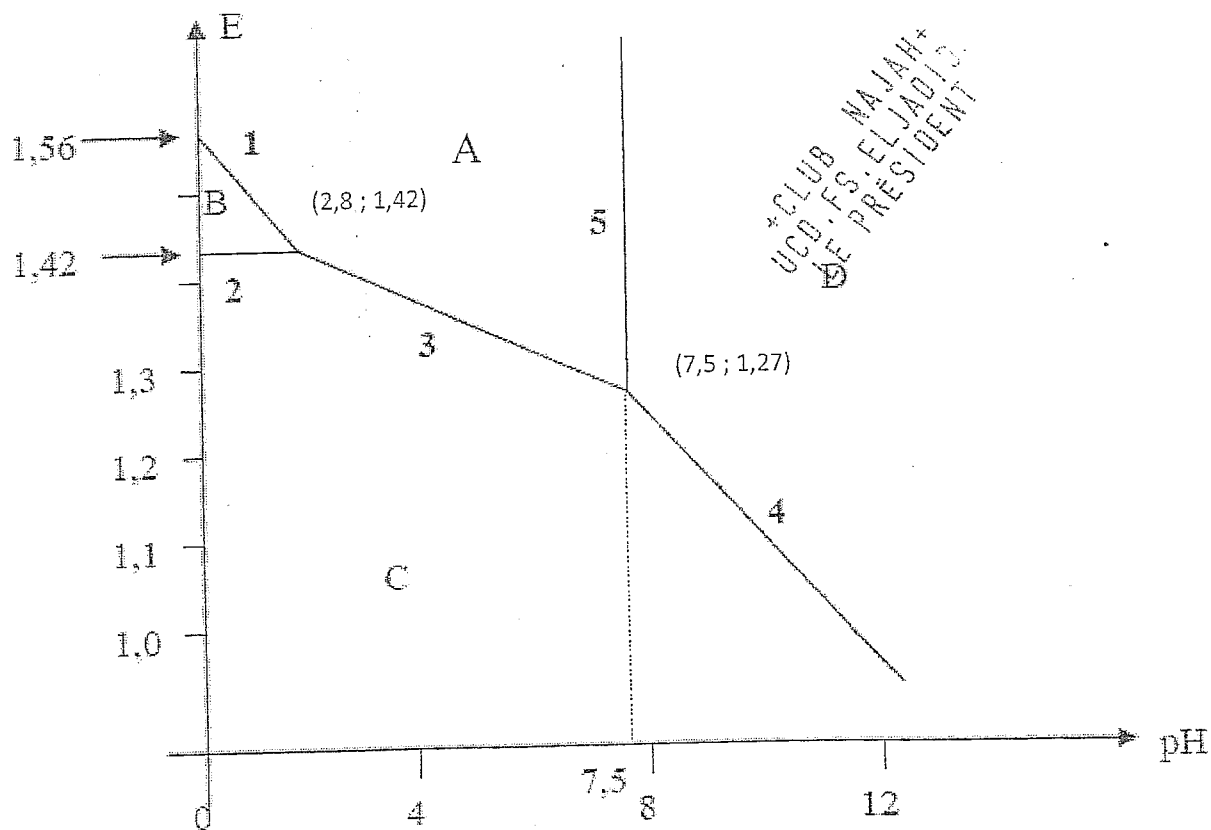
UNIVERSITE CHOUAIB DOUKKALI
FACULTE DES SCIENCES

Année Universitaire 2013/2014

EL JADIDA

Département de Chimie

ELECTROCHIMIE GENERALE



1) Cette figure représente le diagramme E(pH) du chlore à $T = 25^{\circ}\text{C}$ et $C_r = 0,1 \text{ mol}^{-1}$. Les espèces considérées : Cl_2 dissous en solution, l'acide hypochloreux HClO , les ions hypochlorites ClO^- et les ions chlorures Cl^- .

1) Identifier chacun des domaines représentés repérés de A à D

	A	B	B	D
espèce				
nombre d'oxydation				

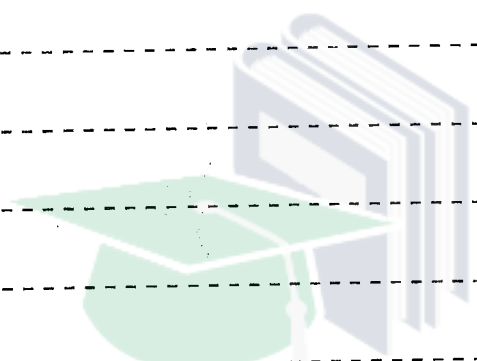
2) Ecrire la demi réaction électrochimique relative aux couples :

Couple	réaction électrochimique
A/B	
B/C	
A/C	

Nom
Prénom

D/C	
-----	--

3) Déterminer, grâce au diagramme, les potentiels standard $E^\circ_{(A/B)} = E^\circ_1$ et $E^\circ_{(B/C)} = E^\circ_2$. En déduire $E^\circ_{(A/C)} = E^\circ_3$. La frontière entre espèces dissoutes représente *l'égalité de concentration en atomes de chlore*.



exosup.com

4) Ecrire l'équation-bilan de la réaction $A \rightarrow D$ et déterminer la constante d'équilibre correspondante.

Nom
Prénom

--

5) Quelles sont les pentes des segments 1,3 et 4 ?

Segment n°	Pente du segment
1	
2	
3	
4	

6) Superposer sur le diagramme E-pH du chlore celui de l'eau et préciser son domaine de stabilité.

7) Qu'en concluez vous quant à la stabilité du dichlore en solution aqueuse, $\text{Cl}_2(\text{aq})$.

8) Il est fortement déconseillé d'acidifier la solution d'eau de javel : justifier le en décrivant ce qui se passe lors de l'ajout d'un excès d'acide fort.

FACULTE DES SCIENCES

EL JADIDA

*Electrochimie Générale**Rattrapage SMC5***Corrosion aluminium**Diagramme potentiel pH de l'aluminium :

1. Donner le nombre d'oxydation de l'élément aluminium dans les quatre espèces chimiques Al , Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Donner le nom de $\text{Al}(\text{OH})_3$.
2. Calculer le pH d'apparition du précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$, puis indiquer son domaine de stabilité.
3. Calculer le pH de disparition du précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$, c'est à dire le pH de formation du complexe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Indiquer le domaine de stabilité de ce complexe.
4. Pour chacune des frontières suivantes, écrire la demi-équation redox et en utilisant la relation de Nernst, établir l'équation de la droite frontière :
 - Frontière $\text{Al}-\text{Al}^{3+}$; indiquer les coordonnées du point I.
 - Frontière $\text{Al}(\text{OH})_3 - \text{Al}$; indiquer les coordonnées du point J.
 - Frontière $\text{Al}(\text{OH})_4^- - \text{Al}$.

Addition de l'eau sur l'aluminium : couple redox $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ équivalent en milieu acide au couple H^+ / H_2 .

1. Ecrire la demi-équation électronique de ce couple et exprimer son potentiel redox en fonction du pH pour une pression de dihydrogène égale à 1 bar.
2. Représenter la droite frontière de ce couple et placer les domaines de stabilité de l'eau et de H_2 .
3. Utilisation du diagramme pour prévoir l'action de l'eau sur l'aluminium :
 - Quelle réaction peut avoir lieu si on met de l'eau dans un récipient en aluminium ? En réalité on observe aucune réaction, proposer une explication.

Données : potentiel redox standard : H^+ / H_2 : 0 V ; $\text{Al}^{3+} / \text{Al}$: -1,66 V ; $\text{Al}(\text{OH})_3 / \text{Al}$: -1,55 V ; $\text{Al}(\text{OH})_4^- / \text{Al}$: -2,44 V à pH=14.

produit de solubilité $\text{Al}(\text{OH})_3$: $K_s = 10^{-36,3}$.

$\text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $K = 10^{-14,6}$.

Concentration de tracé en élément aluminium $c = 10^{-3}$ mol/L

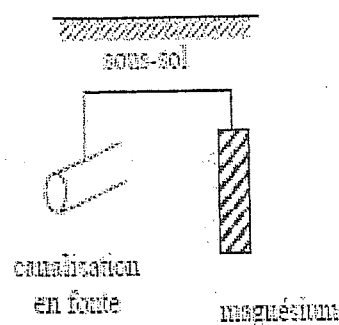
ELECTROCHIMIE ASPECT THERMODYNAMIQUE

Filière: SMC - Semestre : 5

Diagramme E-pH et application

1. Définir les termes corrosion, immunité, passivation. Indiquer dans quelle(s) zone(s) des deux diagrammes du fer et du magnésium intervient chacun de ces phénomènes ?
2. Déterminer le potentiel standard du couple Mg^{2+}/Mg d'après le diagramme potentiel-pH.
3. Calculer le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$.

Une canalisation en fonte (alliage à base de fer) est enterrée dans le sol. Pour la protéger de la corrosion on la relie à une électrode de magnésium elle aussi enterrée.



4. La canalisation en fonte est-elle ainsi protégée de la corrosion ? Si oui, comment s'appelle ce mode de protection ?
5. Quel rôle joue l'électrode de magnésium : est-elle anode ou cathode ? Pourquoi ? Ecrire la demi-équation électronique correspondante.
6. Exprimer la durée de vie t d'une électrode en fonction de sa masse m , de l'intensité du courant de protection I , de la constante de Faraday F et de la masse molaire du magnésium.
7. Calculer la durée de vie prévisible d'une électrode de magnésium de masse 10 kg, le courant de protection ayant une intensité égale à 0,06 A.
8. Donner l'allure des courbes intensité-potentiel qui permettent d'expliquer cette protection de fer.
9. Entre diagramme $E = f(pH)$ et courbes $I = f(E)$ quelle différence existe pour l'explication de ce phénomène de protection de fer ?

EL JADIDA

Nom :

Prénom :

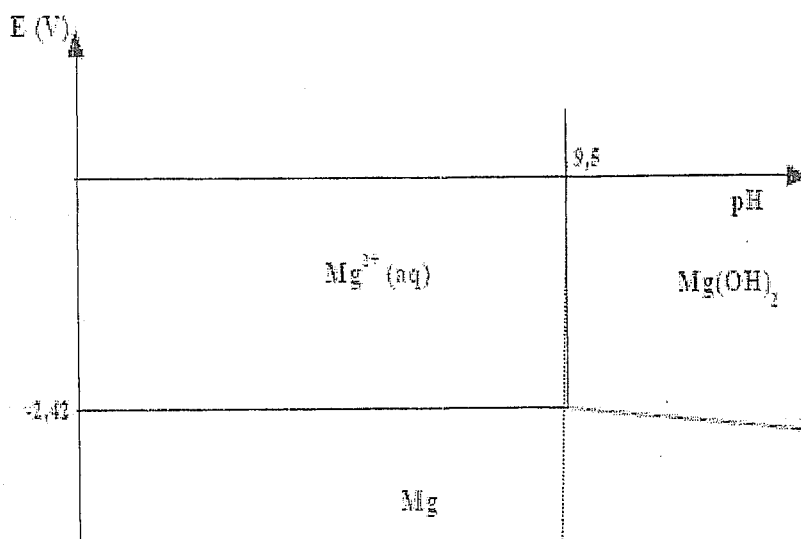
N° d'examen et salle :

C.N.E :

+CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

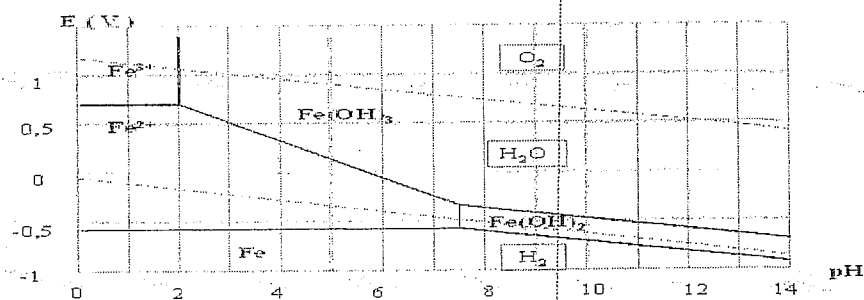
F : Le faraday est la quantité d'électricité transportée par une mole d'électrons et vaut 96500 coulombs. $M(\text{Mg})=24 \text{ g.mol}^{-1}$.

Diagramme E-pH simplifié du magnésium $C=0,01 \text{ mol.L}^{-1}$



Diagrammes E-pH du Fer et de l'Eau

$C_{\text{tra}} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ $p_{\text{tra}} = 1 \text{ bar}$



+CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

ELECTROCHIMIE ASPECT ANALYTIQUE

Filière: SMC - Semestre : 5

Chronoampérométrie

Considérons une solution électrolytique contenant une espèce Ox susceptible de se réduire en l'espèce Red à la surface d'une électrode de travail :



- Sur un graphe, représenter les profils de concentration C_{ox} et C_{red} des deux espèces en fonction de la distance à l'électrode sur laquelle a lieu la réaction. Expliquer.
- Donner l'allure de la courbe intensité = f (temps) lorsqu'une tension constante E inférieure au potentiel de réduction de l'espèce Ox est appliquée entre l'électrode de travail et une électrode de référence plongées dans une solution électrolytique contenant l'espèce Ox. Expliquer.
- Donner l'allure de la courbe chronocoulométrique correspondante à cette réduction ainsi que l'équation permettant d'obtenir cette courbe.

Quelques généralités sur les courbes intensité-potentiel.

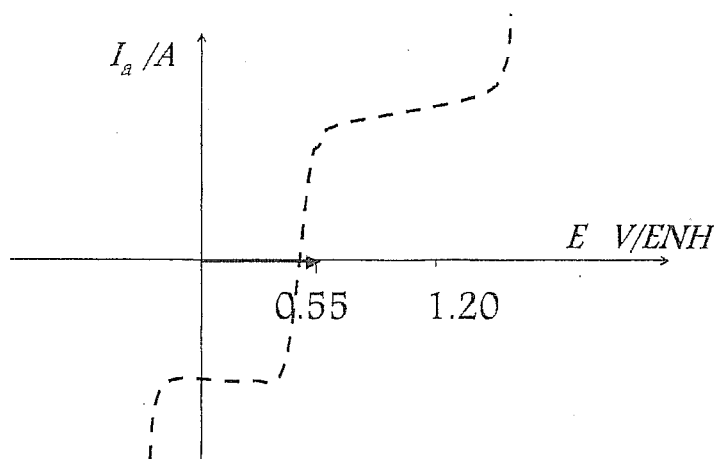
Pour tracer la courbe intensité-potentiel d'une solution S' de diiode sur électrode de platine, on réalise le montage à trois électrodes.

On rappelle qu'une solution de diiode est préparée à partir d'une solution d'iodure de potassium et de cristaux de diiode et que les espèces majoritaires en solutions sont K^+ , I^- et I_3^- . Dans la solution S' étudiée, la concentration en ions triiodure $[\text{I}_3^-]$ vaut 0,10 mol/L et celle des ions iodure $[\text{I}^-]$ vaut 0,60 mol/L.

- Donner le schéma du montage à trois électrodes ; expliquer le rôle de chacune des électrodes.
- L'allure de la courbe intensité-potentiel est la suivante :

EL JADIDA

Courbe représentant l'oxydoréduction de I^-/I_3^- et du
solvant H_2O



Reporter la courbe sur votre copie et indiquer les oxydations et les réductions que représente cette courbe intensité- potentiel. Quels systèmes redox peuvent être considérés comme rapide ou lent dans ces conditions opératoires. Justifier.

3. Dans certains ouvrages techniques, l'intensité est remplacée par la densité de courant $j(A\ m^{-2})$. Quel intérêt pratique y a-t-il à effectuer ce remplacement ?
4. Quel(s) phénomène(s) physique(s) est (sont) responsable(s) de la limitation du courant ?
5. De quel(s) paramètre(s) dépend la hauteur d'un palier ?
6. Expliquer pourquoi les paliers ne sont pas observés dans les parties extrêmes gauche et droite de la courbe.
7. Déterminer d'un point de vue théorique le potentiel à courant nul de l'électrode de platine plongeant dans la solution de diiode étudiée. Calculer sa valeur.

1ère Session
Épreuve de Chimie théorique
(Durée : 2 heures)

+ CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

I/ 1) Évaluer les commutateurs suivants :

- $[A, B] ; [A, [B, C] + [B, [C, A] + [C, [A, B]$
- $[L_z^2, L_x] ; [L_y^2, L_z^2] ; [L_x, L_y]$

2) Écrire les équations de Schrödinger indépendantes du temps t pour :

- L'atome d'hydrogène ($Z = 1$).
- L'atome d'hélium ($Z = 2$).
- L'atome de carbone ($Z = 6$).

3) Écrire l'hamiltonien et la fonction d'onde de Slater pour l'atome d'azote ($Z = 7$).

II/ 1) Montrer que pour l'atome d'hydrogène la transition $1s \longleftrightarrow 2s$ est interdite alors que la transition $1s \longleftrightarrow 2p_x$ est permise.

2) Montrer que les transitions entre deux états quantiques $|n, l, m\rangle$ et $|n', l', m'\rangle$ soit possible, est $\Delta m = m' - m = 0, \pm 1$

On donne : $\psi_{1s} = R(r) \gamma_{1,m}(\theta, \varphi)$

$$\psi_{2s} = R'(r) \gamma_{1,m}(\theta, \varphi)$$

$$\psi_{2p_x} = R(r) \sin\theta \cos\varphi.$$

3) a. Déterminer par l'application de la règle de Slater les parties radiales $1s$ et $2s$ de l'atome de lithium ($Z = 3$) on donne la partie radiale : $R(r)$ tel que :

$$R(r) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\xi r} \quad \text{où} \quad \xi = \frac{Z^*}{n^*}$$

b. Tracer le graphe de densité radiale $P_{(r)}^2 = P_{(r)}^2 \cdot r^2$ des orbitales $1s$ et $2s$ en fonction de r .

CLUB NAJAH
UCD.FS.EL JADIDA
LE PRÉSIDENT

Session de rattrapage
Épreuve de Chimie Théorique
Durée: 2 heures

- I. 1. Soit $\Psi(x) = \exp(-kx)$ la fonction d'onde qui décrit l'état fondamental d'un atome qui se comporte comme l'atome d'hydrogène de numéro atomique Z .
Écrire l'hamiltonien dans les systèmes :
a) M.K.S.A. ; b) C.G.S. ; c) u.a.
2. Quelle est la valeur de k qui donne la meilleure valeur de l'énergie?
3. Déterminer la forme optimale de la fonction d'onde correspondante.
- II. 1. Parmi les fonctions suivantes, quelles sont celles qui sont fonctions propres de l'opérateur $\frac{d^2}{dx^2}$?
a) $\exp(ixy)$; b) $\exp(iax^2)$; c) x^2 ; d) ax^2+b ; e) $\sin x + i \cos x$.
2. Montrer que :
a) $[L_x, L_y] = i\hbar L_z$; b) $[L^2x, L_z] = -i\hbar(L_xL_y + L_yL_x)$; c) $[L_y^2, L_z] = i\hbar(L_yL_x + L_xL_y)$.
- III. 1. Écrire les équations de Schrödinger indépendantes du temps pour :
a) l'atome d'hydrogène ($Z=1$) ; b) l'atome d'hélium ($Z=2$) ; c) l'atome de lithium ($Z=3$).
2. Donner l'expression de l'hamiltonien et la fonction d'onde de Slater pour l'atome d'azote N ($Z=7$).
3. a) Déterminer par l'application de Slater les parties radiales des orbitales atomiques 1s et 2s de l'atome de lithium ($Z=3$).
b) Tracer le graphe de la densité radiale définie par $P^2(r)=R^2(r)r^2$ des orbitales atomiques 1s et 2s de l'atome de lithium en fonction de r .
- IV. 1. Trouver le terme spectral qui représente l'état fondamental des atomes de sodium Na ($Z=11$) et de chlore Cl ($Z=17$).
2. Calculer l'énergie de la première ionisation de sodium dont la structure électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.
3. Calculer l'énergie de la première ionisation de chlore dont la structure électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.
4. Quelle conclusion peut-on tirer des résultats numériques trouvés?

CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

Session de rattrapage
Epreuve de Chimie Théorique

Durée: 2h30

I/ Soit $\Psi(x)=\exp(-x)$ la fonction d'onde qui décrit l'état fondamental d'un atome qui se comporte comme l'atome d'hydrogène de numéro atomique Z .

1) Écrire l'hamiltonien dans les systèmes suivants :

- a) système M.K.S.A.
- b) système C.G.S.
- c) système d'unité atomique u.a.

2) a. Déterminer l'énergie moyenne $\langle E \rangle$
b. Déterminer la distance moyenne $\langle x \rangle$

II. 1) Écrire l'hamiltonien et la fonction d'onde de Slater pour l'atome d'oxygène ($Z=8$).

2) Écrire l'équation de Schrödinger indépendant du temps pour l'atome d'oxygène.

3) Déterminer tous les termes spectraux de l'atome d'oxygène et indiquer la terme spectral qui représente l'état fondamental.

4) a) Déterminer par l'application de la règle de Slater les parties radiales des orbitales 1s, 2s et 2p de l'atome d'oxygène.

On donne la partie radiale :

$$R(r) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} \exp(-\xi r) \quad \text{où } \xi = \frac{Z^*}{n^*}$$

b) Tracer le graphe de densité radiale $P^2(r)=R^2(r) \times r^2$ des orbitales atomiques 1s, 2s et 2p en fonction de r .

*CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

1^{ère} session

Épreuve de Chimie Théorique

Durée: 2 heures

1. a. Évaluer les commutateurs suivants:
 - i. $[p_x, x] ; [p_y, y] ; [p_z, z]$.
 - ii. $[z, p_z] ; [z^2, p_z] ; [z^3, p_z] ; [z^n, p_z]$.
 - iii. $[l_x^2, l_z] ; [l_y^2, l_z]$.
- b. Montrer que la fonction $f(x,y)=\exp(ixy)$ est une fonction propre du commutateur $\left[\frac{d}{dx}, \frac{d}{dy}\right]$.
2. a. Écrire les équations de Schrödinger indépendantes du temps pour :
 - i. une particule libre;
 - ii. une molécule d'hydrogène;
 - iii. un atome de carbone ($Z=6$).
- b. Donner l'expression de l'hamiltonien et de la fonction d'onde de Slater pour l'atome d'oxygène ($Z=8$).
3. Montrer que pour l'atome d'hydrogène la transition $ns \leftrightarrow n's$ est interdite quelque soient les valeurs de n et n' appartenant à N^* .

On donne:

$$\Psi_{ns} = R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

et:

$$\Psi_{n's} = R'(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

En coordonnées sphériques:

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad \text{et} \quad d\tau = r^2 \sin \theta \, dr d\theta d\varphi$$

4. a. Déterminer par l'application de Slater les parties radiales des orbitales atomiques $1s$, $2s$ et $2p$ de l'atome de carbone ($Z=6$).
- b. Tracer le graphe de densité radiale définie par $P^2(r) = R^2(r)r^2$ des orbitales atomiques $1s$, $2s$ et $2p$ en fonction de r .

On donne:

$$R(r) = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} \exp(-\xi r)$$

où:

$$\xi = \frac{Z^*}{n^*}$$

5. a. Donner tous les termes spectraux de la configuration électronique $1s^2, 2s^2, 2p^4$.
- b. Classer les termes spectraux en énergie croissante.
- c. Indiquer le terme spectral que représente l'état fondamental.

1^{ère} session
Épreuve de Chimie Théorique
(Durée : 1h30')

I/ 1) Évaluer les commutateurs suivants :

- a. $[x, p_x] ; [y, p_y] ; [z, p_z]$
- b. $[x^2, p_x] ; [x^3, p_x] ; [x^n, p_x]$

2) Écrire les équations de Schrödinger indépendantes du temps pour :

- a. L'atome d'hydrogène ($Z = 1$)
- b. L'atome d'oxygène ($Z = 8$)
- c. Donner le symbole des termes spectraux à l'état fondamental de l'atome de carbone ($Z = 6$) et de l'atome d'oxygène ($Z = 8$) ?

II/ 1) Montrer que pour l'atome d'hydrogène la transition $1s \leftrightarrow 2p$ est permise, donner les règles de sélection.

2) Donner l'expression de l'hamiltonien $\mathbf{H}$ de l'atome de Be ($Z = 4$) dans les systèmes suivants :

- a. Système M.K.S.A.
- b. Système C.G.S.
- c. Système d'unité atomique

3) Écrire cet hamiltonien $\mathbf{H}$ sous forme d'une somme d'hamiltonien monoélectroniques est d'une somme de termes biélectroniques.

4) Donner l'expression de la fonction d'onde du Beryllium Be ($Z = 4$) à l'état fondamental.

5) a. Déterminer par l'application de la règle de Slater les parties radiales des orbitales $1s$ et $2s$ de l'atome d'azote ($Z = 7$).

On donne :

$$R(r) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\xi r} \text{ où } \xi = \frac{Z^*}{n^*}$$

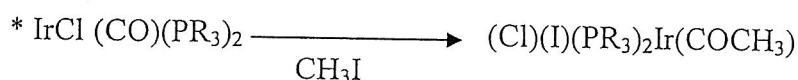
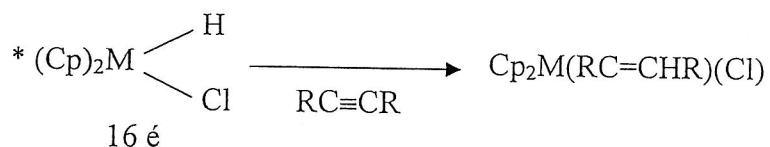
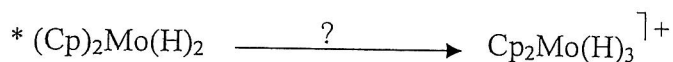
b. Tracer le graphe de densité radiale définie par $P^2(r) = R^2(r) \times r^2$ des orbitales $1s$ et $2s$ en fonction de r .

Examen de rattrapage S5
Catalyse Homogène
(Durée : 45 min)

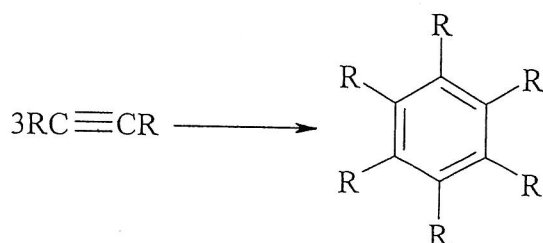
I/ Donner les caractéristiques selon le Formalisme de GREEN des complexes organométalliques suivants :

- | | |
|--|---|
| - $\text{HCo}(\text{CO})_4$ | - $\text{CpMn}(\text{CO})_2 (\text{C}_2\text{H}_4)$ |
| - $\text{NaFe}(\text{CO})_4$ | - $(\text{CO})_4 \text{Ru} (\mu\text{-PPh}_2)\text{Co}(\text{CO})_3$ |
| - $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ | - $\text{W}(\text{RC}\equiv\text{CR}')(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ |
| - $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ | - $\text{Mo}(\text{RC}\equiv\text{CR})(\text{Cp})_2(\text{Pyridine})_2$ |

II/ Proposer un mécanisme pour les réactions ci-dessous, en précisant les noms et les caractéristique des réactions intermédiaires.



III/ La réaction des alcynes avec les complexes de métaux de transition conduit à un cycle catalytique de cyclotrimérisation avec la formation d'un composé aromatique :



Sachant que l'étape clef est une réaction de couplage oxydant, proposer un cycle catalytique avec comme précurseur catalytique le complexe : CpCoL_2 .

SESSION DE RATRAPAGE

EPREUVE DE CATALYSE

(Durée : 45 mn)

I/ Donnez brièvement les différentes réactions utilisées en catalyse homogène
(Noms, schémas réactionnels, caractéristiques)

II/ La quantité d'hydrogène chimisorbé à température ambiante sur un catalyseur
1.26 % Pt/Al₂O₃ (% massique) est de 16.24 μmol. g⁻¹.

- 1) En déduire la dispersion du platine (On prendra $H/Pt_s = 1$).
- 2) En supposant que la surface molaire de platine est de 50600 m²/mole et que les particules sont cubiques, calculer l'aire métallique A_m (m²/g) et la taille moyenne des particules d (en nm).

$$M(\text{Pt}) = 195.1 \text{ g. mol}^{-1}, \quad \rho_{\text{Pt}} = 21.4 \text{ g. cm}^{-3}$$

Examen (Session de Janvier)

SMC₅

METHODES DE SYNTHESE DES MATERIAUX INORGANQUES

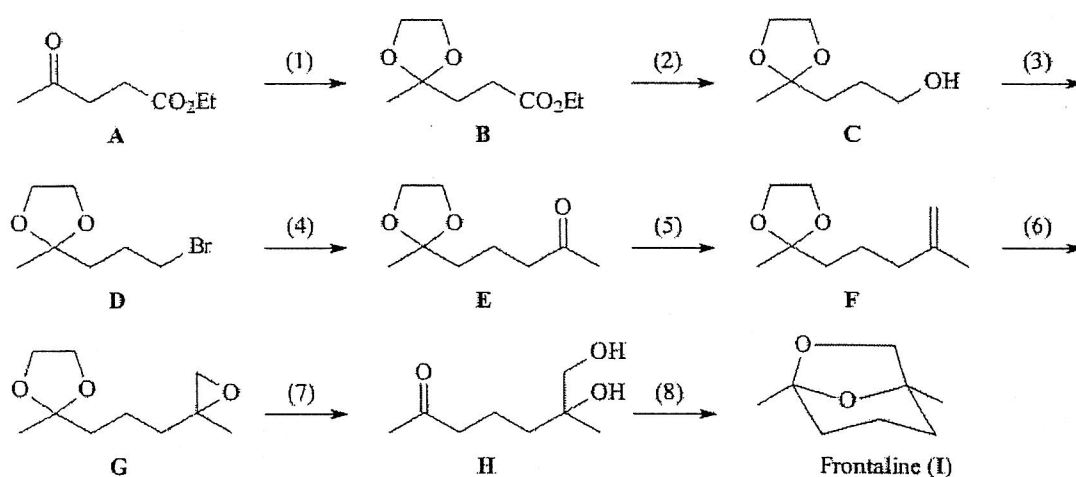
On se propose de préparer les matériaux MgTiO_3 et MgFeTiO_4 sous forme de poudres par voie céramique, Coprécipitation et sol gel.

- 1) Quels sont les précurseurs choisis pour chaque méthode de synthèse, Quelles sont les précautions à prendre lors du choix des précurseurs de départ ?
- 2) Ecrire les réactions de synthèse des poudres MgTiO_3 et MgFeTiO_4 suivant les différentes voies de synthèse.
- 3) Décrivez, pour chaque méthode, les démarches à suivre pour préparer les trois poudres.
- 4) Comparer les températures de formation des produits MgTiO_3 et MgFeTiO_4 selon chaque méthode et expliquer pourquoi?
- 5) Quelle est l'atmosphère dans laquelle il faudrait chauffer pour obtenir les solides MgTiO_3 et MgFeTiO_4 , Expliquer pourquoi?
- 6) Expliquer comment peut-on prédire le protocole thermique sachant que l'eau et le dioxyde de carbone supposés dégagés successivement à 100°C et 500°C .
- 7) Tracez alors le protocole thermique en expliquant chaque étape.
- 8) Comparer la morphologie de ces poudres obtenues suivant les différentes voies de synthèse en donnant des explications.
- 9) Comparer leurs histogrammes en discutant la différence.
- 10) Comparer les surfaces spécifiques, les diffractogrammes des RX de ces poudres.
- 11) Définir ce que c'est le frittage et comparer alors les températures de frittages des poudres préparées en expliquant pourquoi?
- 12) Comparer les densités et les porosités de ces poudres.
- 13) Schématiser la structure de MgTiO_3 et MgFeTiO_4 .
- 14) Définir ce que c'est les propriétés physiques qui en découle et expliquer pourquoi et dans quels cas ?
- 15) Donner la corrélation entre la qualité de la poudre et les performances des propriétés physiques.

SMC (S5)

Examen : Synthèse organique (1h30)

Exercice 1 : La frontaline (I), dont la synthèse est représentée ci-dessous, est une phéromone sécrétée par un scarabée.

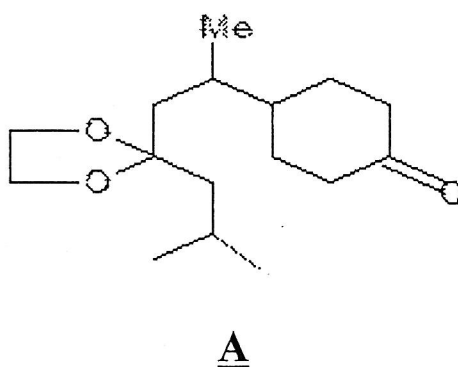


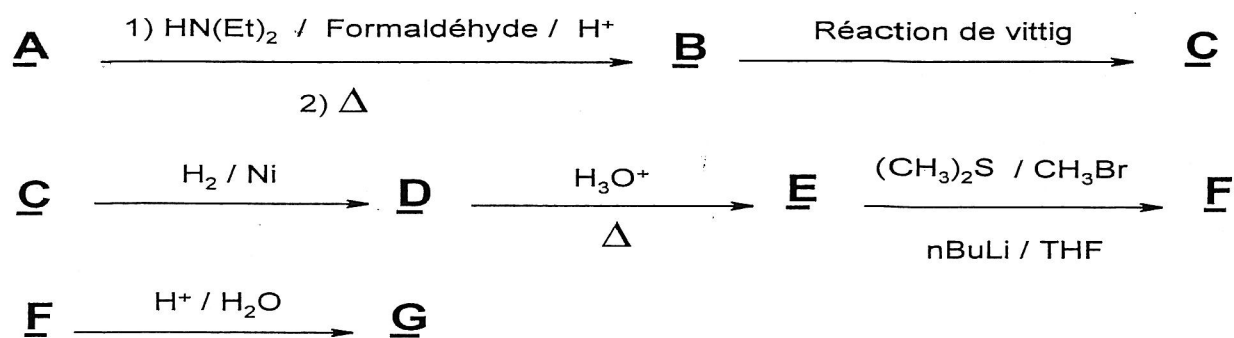
1- Indiquer, pour chaque étape, les réactifs nécessaires.

2- Détailler le mécanisme de l'étape (8).

3- Pourquoi est-il nécessaire de protéger la fonction cétone (sous forme d'acétal) ?

Exercice 2 : Les étapes ci-dessous permettent de transformer le composé A en composé G.





1- Indiquer la structure des composés B, C, D, E, F et G.

2- Détailler les mécanismes des étapes A→B et E→F et donner les noms des réactions correspondantes.

Bon courage

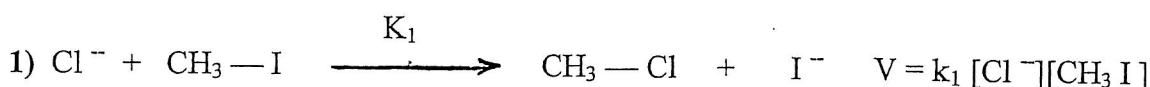
UNIVERSITE CHOUAIB DOUKKALI
FACULTE DES SCIENCES
EL JADIDA

Niveau : SMC 5

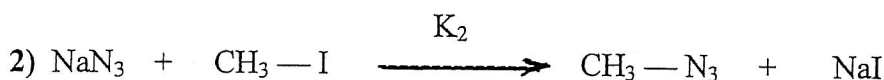
Examen de chimie organique
 Epreuve : mécanismes réactionnels
 (Durée : 1H 30)

Exercice I

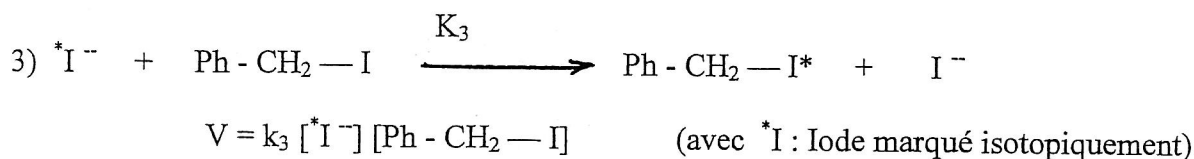
Interpréter le plus complètement possible les effets de solvant constatés sur les réactions ci-dessous. On discutera surtout de l'effet de solvation spécifique.



La réaction est 100.000 fois plus rapide dans le diméthylformamide (DMF) que dans le formamide.



La réaction est 100.000 fois plus rapide dans le DMF que dans le méthanol.



- a) Si l'on ajoute 10% de CCl_4 à l'acétone, la vitesse de la réaction ne varie pratiquement pas.
- b) Si l'on ajoute à l'acétone 10% d'un solvant protique, la vitesse de la réaction est abaissée deux fois dans le cas de H_2O , trois fois dans le cas de l'éthanol et dix fois dans le cas du phénol.

Exercice II

Une mole de buta-1,3-diène est traitée par une mole de HBr. Il se forme deux composés **A** et **B** de masse moléculaire $M = 135 \text{ g/mole}$. Un examen rapide des spectres de RMN ^1H montre que **A** possède, entre autres, trois protons vinyliques alors que **B** n'a que deux.

TPSVP

- 1) Donner les structures de A et B ainsi que le mécanisme de leur formation. On précisera la nature de l'intermédiaire commun à la formation de A et B.
- 2) On constate expérimentalement que la proportion relative des composés A et B dépend des conditions réactionnelles :
 - le composé A est le produit majoritaire lorsque la réaction est menée dans des conditions ordinaires ou avec un léger chauffage.
 - Par contre, lorsque la réaction est menée à basse température c'est le composé B qui devient majoritaire.

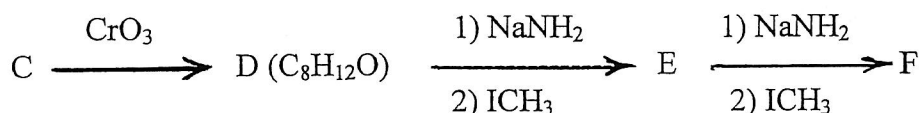
En déduire le déroulement énergétique de la réaction sur un diagramme où l'on montrera la compétition entre la formation de A et de B.

On opère alors la réaction précédente dans des conditions opératoires telles que l'on assure un contrôle cinétique de la réaction. Que signifie cette expression et quels en sont les résultats ?

Exercice III

Le 2- méthyl bicyclo [2.2.1] heptan-2-ol peut se réarranger, par traitement acide, en trois produits différents selon une transposition de Wagner – Merveen. Ecrire les trois produits obtenus A, B et C en explicitant le mécanisme de leur formation.

Le plus probable de ces trois produits est un composé bicyclique comprenant un cycle à 6 et un cycle à 5 chaînons. Ce produit désigné par C est ensuite traité comme suit :



- Donner les structures des produits C, D, E et F.
- Que donnera le traitement de F par le diazométhane ?

Département de Chimie

1^{ère} Session
Epreuve du Chimie Théorique
(Durée : 2 heures)

I/ Soit $\Psi(r) = \exp(-kr)$ la fonction d'onde qui décrit l'état fondamental d'un atome qui se comporte comme l'atome d'hydrogène de numéro atomique Z .

- 1) Ecrire l'hamiltonien dans les systèmes suivants :
 - Dans le système M.K.S.A
 - Dans le système C.G.S
 - Dans le système u.a
- 2) Déterminer l'énergie moyenne.
- 3) Qu'elle est la valeur de k qui donne la meilleure valeur de l'énergie ?
- 4) Déterminer la forme optimale de la fonction d'onde correspondante.

II/ 1) Calculer les commutateurs suivants :

- a. $[x, p_x]$; $[l_x, l_z]$
- b. $[l_x, l^2]$; $[l_y, l^2]$; $[l_z, l^2]$. Quelle conclusion peut-on tirer.

2) Montrer que pour l'atome d'hydrogène les transitions $2s \leftrightarrow 3s$ est interdite alors que la transition $2s \leftrightarrow 3p_x$ est permise.

3) Montrer qu'une condition nécessaire pour que la transition entre deux états quantiques $|n, l, m\rangle$ et $|n', l', m'\rangle$ soit possible, est : $\Delta m = m' - m = 0, \pm 1$

Données supplémentaires : On utilise les coordonnées sphériques pour faire les calculs : on rappelle qu'une fonction d'onde $\Psi_k = \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R(r) \theta(\theta) \phi(\varphi) = R(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

ou $\phi(\varphi) = \exp(im\varphi)$

III/ La molécule de benzène représentée la figure 1 est une molécule plane, les atomes de carbone étant hybridés en sp^2 . On prend toutes les intégrales de liaison β_{pq} égales est α la valeur commune des intégrales coulombiennes α_p .

- 1) Etablir le déterminant séculaire on fonction de α et β par la méthode de Hückel pour la molécule de benzène.
- 2) On prend comme variable réduite $x = (\alpha - e)/\beta$. Ecrire le déterminant séculaire précédant en fonction de x .
- 3) Calculer toutes les racines possibles de x_m en utilisant l'équation : $x_m + 2\cos 2\pi(m/n) = 0$
- 4) Déterminer en fonction de α et β les énergies des niveaux moléculaires et tracer le diagramme d'énergie correspondant.

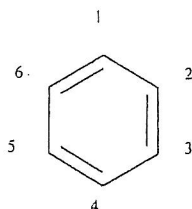


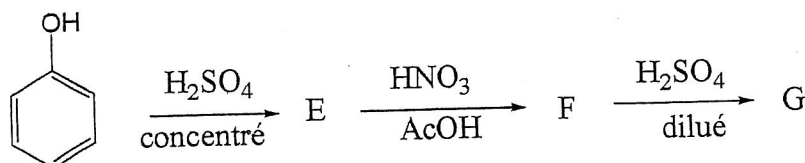
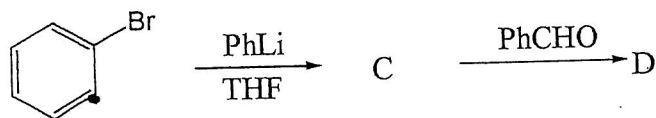
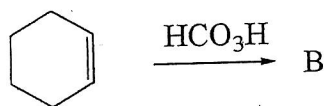
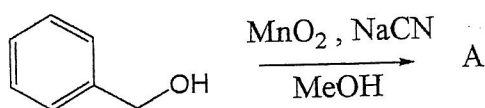
Figure 1

Examen de synthèse organique (session de rattrapage)
(durée 1h30min)

1- Donner un exemple de chaque réaction ci-dessous et son mécanisme.

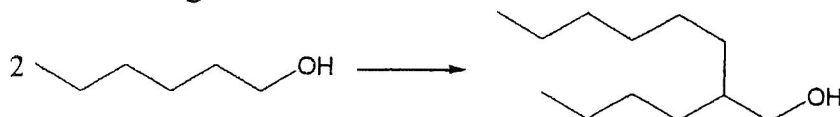
Réaction de Stetter	Réaction de Baylis-Hillman
Réaction de Guerbet	Aldolisation mixte
Réaction d'Henry	Annélation de Robinson
Réaction de Wittig	Oxydation d'alcool par IBX
Réaction de Swern	Réaction de benzoïne
Réaction de Wolff-Kishner	Acylation de Friedel-Crafts

2- Donnez les structures des produits A à G et le mécanisme de chacune des réactions ci-dessous.



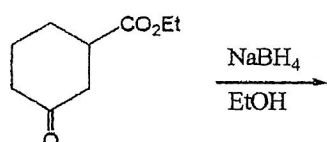
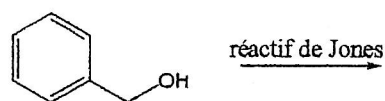
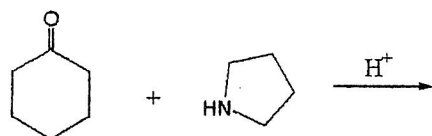
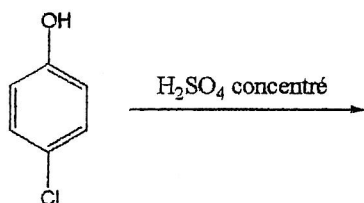
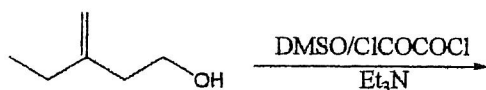
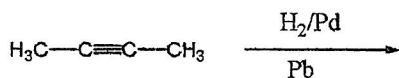
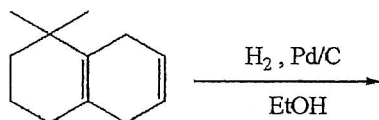
Examen de Chimie Organique: Synthèse organique
(durée 1h30min)

1- La réaction de Guerbet est une dimérisation des alcools primaires en présence des hydroxydes de métaux alcalins ou des alcoolates à des températures (220 ° C) et pressions élevées. Les alcools issus de cette réaction sont appelés alcools de Guerbet. Ils sont très utilisés en cosmétique et dans la fabrication des détergents.

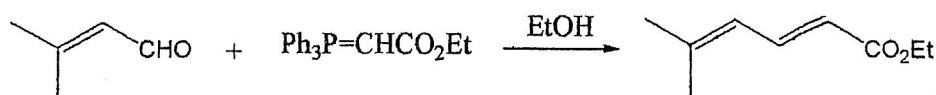
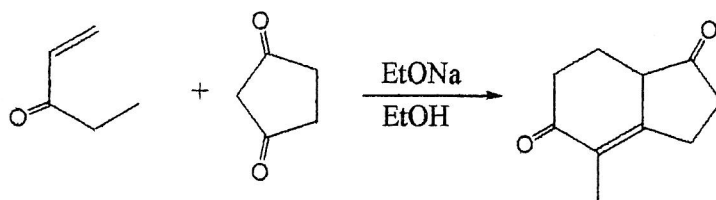
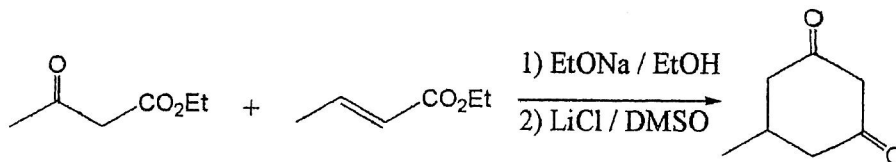
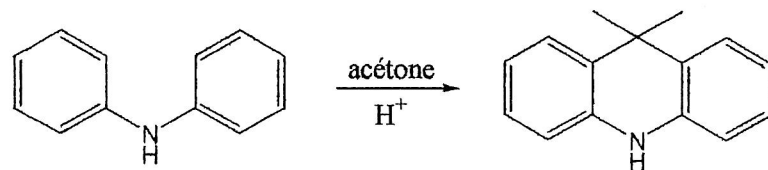


Proposer un mécanisme de cette réaction sachant qu'il est une séquence de trois étapes (**Tetrahedron** 23, 1967, 1723-1733).

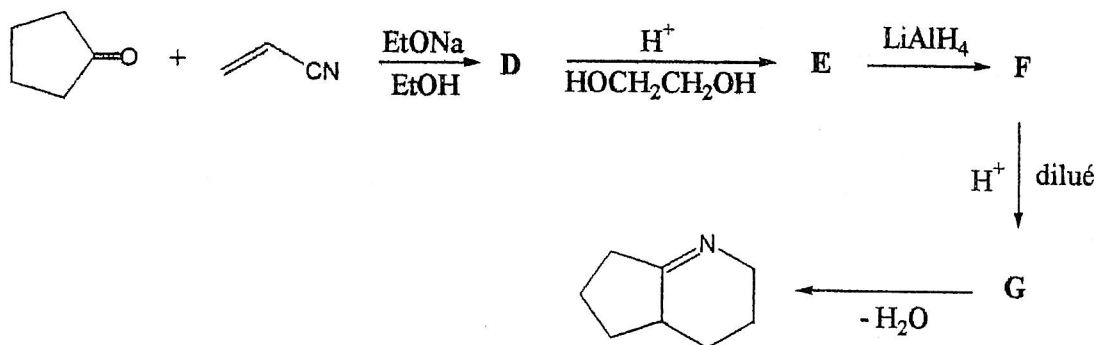
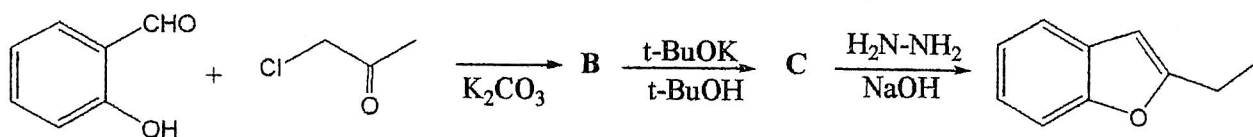
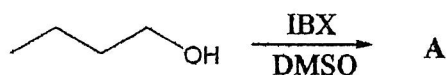
2- Donner le produit de chaque réaction (sans mécanisme) et indiquer le type de réaction.



3- Proposer un mécanisme pour chaque transformation ci-dessous.



4- Compléter les schémas suivants en donnant les structures des composés A à G et le mécanisme de chaque réaction.



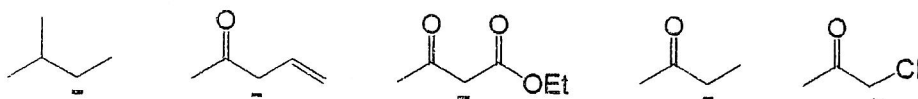
Examen de Chimie Organique: mécanismes réactionnels
(durée 1h30min)

1- Définir les termes suivants : solvant protique, solvant aprotique et solvant dissociant.

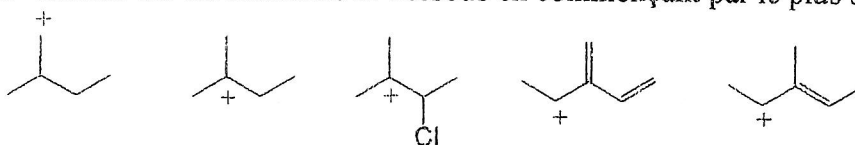
Donner la structure semi-développée des solvants suivants et les classer en protique et aprotique : THF, éthanol, acétonitrile, éther, acétone, DMSO, DME, DMF, HMPA, chloroforme, 1,4-dioxane, acide trifluoroacétique, acétate d'éthyle et dichlorométhane. Indiquer les solvants qui sont insolubles dans l'eau.

Quels sont le ou les solvants qui solubilisent chacun des composés suivants: ZnCl_2 , NaI , EtONa , AlCl_3 et NaCl .

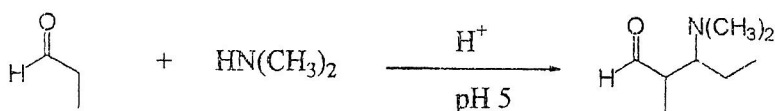
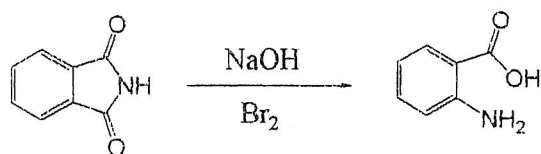
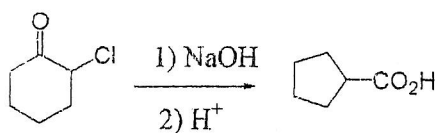
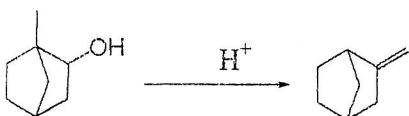
2 a-Classifier les nucléophiles ci-dessous en commençant par le plus réactif.



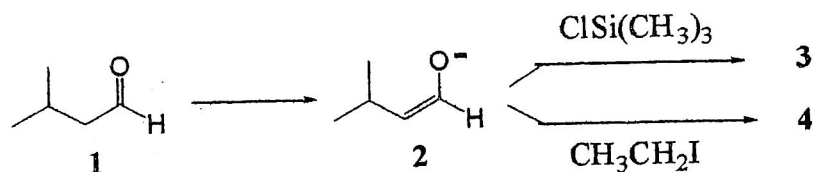
b- Classifier les carbocations ci-dessous en commençant par le plus stable.



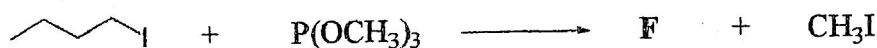
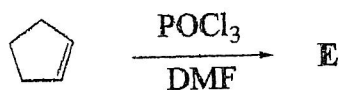
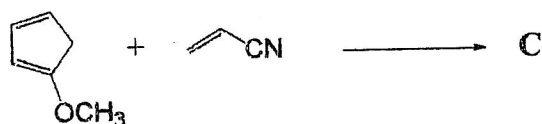
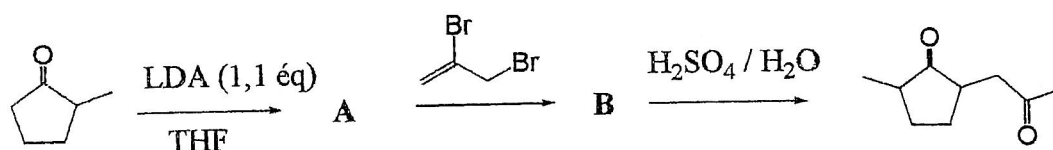
3- Proposer un mécanisme pour chaque transformation ci-dessous.



3- Indiquer si les bases suivantes peuvent être utilisées pour déprotoner le composé 1 (pKa 24), ou si elles conduisent à des réactions indésirables : Na_2CO_3 (pKa 10,6), CH_3MgI (pKa 43), NaNH_2 (pKa 38), BuLi (pKa 50), LDA (pKa 36). Justifier vos réponses. Donner les structures de 3 et 4.



4- Compléter les schémas suivants en donnant les structures des composés A à F et le mécanisme de chaque réaction.



Examen de Spectroscopie Filière SMC5 (1heure)

Questions de cours

- 1- Définir les composantes essentielles d'une expérience spectroscopique.
- 2- Expliquer le phénomène météorologique lumineux en forme d'arc dit Arc-en-ciel et qui offre au ciel une série de couleurs (violet, indigo, bleu, vert, jaune, orange et rouge).
- 3- Définir et illustrer à travers un schéma le principe de Franck-Condon.
- 4- Laquelle des grandeurs énergétiques vous impressionne le plus : l'énergie cinétique ou l'énergie potentielle ; justifier votre réponse.

Exercice I

Un nageur Jdidi s'intéresse à la récolte de l'Agar-agar (Rbiâa). Sachant que le coefficient d'extinction de l'eau de mer dans le domaine du visible est égal à $6.2 \cdot 10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, calculer à partir de quelle profondeur, il ne lui serait plus possible de différencier cette plante des autres plantes aquatiques, dans l'hypothèse où les profondeurs deviennent sombres lorsque l'intensité lumineuse est - au plus - égale à 1/100 de celle de la surface.

Exercice II

Le spectre de vibration de la molécule HCl est composé d'une bande très intense située à 2889.9 cm^{-1} et trois bandes intenses à 5668.0 cm^{-1} ; 8346.9 cm^{-1} et 10923.1 cm^{-1}

1/ a- Montrer que l'utilisation du modèle de l'oscillateur harmonique ne permet pas d'interpréter ce spectre.

b- Indexer chacune des bandes du spectre dans le cadre du modèle de l'oscillateur anharmonique

2/ a- Donner l'expression de l'énergie de vibration d'un oscillateur anharmonique

b- Calculer la fréquence fondamentale de vibration de la molécule, la constante de force et la constante d'anharmonicité $w_e x_e$.

3/ L'énergie de dissociation de la molécule à l'équilibre peut être estimée grâce à la formule de Morse :

$$D_e = w_e^2 / (4 w_e x_e)$$

L'énergie D_0 de la liaison est $D_0 = D_e - E_0$ étant l'énergie de l'état fondamental de vibration.

Calculer D_e et D_0 en eV.

4/ facultatif (2pts)

Déterminer l'ordre de grandeur du nombre quantique V_L du dernier niveau d_i de vibration de la molécule avant sa dissociation.

Bonne route %

ELECTROCHIMIE GENERALE

I- La conductivité spécifique d'une solution de Na_2SO_4 0,001M est de $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. Elle est de $7 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ si cette solution est saturée en CaSO_4 .

1- Calculer la conductivité équivalente de Na_2SO_4

2- Calculer le produit de solubilité de CaSO_4

On donne : $\lambda_{\text{Ca}^{2+}} = 60 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$ et $\lambda_{\text{Na}^{+}} = 50 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$

II- Pour étudier le fonctionnement d'un accumulateur cadmium-nickel on donne :

couple	Cd^{2+}/Cd	Ni^{2+}/Ni	H^{+}/H_2	$\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+}$
$E^\circ (\text{V/ENH})$	-0,4	-0,24	0,00	1,74

$pK_{s1} = 14$ pour $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et $pK_{s2} = 16$ pour $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

	$\text{H}_2\text{O} (l)$	$\text{Cd}(\text{OH})_2 (s)$	$\text{Ni}(\text{OH})_2 (s)$	$\text{Ni}_2\text{O}_3 (s)$	NiO_2
ΔH_f°	-286	-560	-529	-489	
ΔG_f°	-237			-469	-215

A) Etude du diagramme E-pH du nickel

a) Etude des systèmes Ni(II)/Ni : On considère une solution à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ion Ni^{2+} .

A-1a- Calculer le pH de précipitation de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à partir de cette solution.

A-2a- Calculer les potentiels E_1 correspondant aux couples Ni^{2+}/Ni et $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$.

b) Etude des systèmes Ni(III)/Ni(II) .

A-1b- Calculer les potentiels E_2 correspondant aux couples $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+}$ et $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$.

c) Etude des systèmes Ni(IV)/Ni(III) ; conséquences.

A-1c- Calculer le potentiel E_3 du couple $\text{NiO}_2/\text{Ni}_2\text{O}_3$.

A-2c- Etablir la relation $E_3 = f(\text{pH})$.

A-3c- Montrer que Ni_2O_3 se dismute en milieu acide et écrire la réaction de dismutation. Calculer le pH (noté pH_d) à partir duquel Ni_2O_3 est instable.

A-4c- Quel est le système redox faisant intervenir NiO_2 , prépondérant pour $pH < pH_d$? Donner l'expression de son potentiel E_4 .

d) Tracer sur un diagramme $E-pH$ (échelle : 1 cm par unité de pH et 10 cm par volt) la représentation des variations de E_1 , E_2 , E_3 et E_4 .

B) Etude de l'accumulateur cadmium-nickel.

Il est constitué d'une électrode de cadmium (électrode 1), d'un électrolyte basique (solution aqueuse de potasse concentrée) et d'une électrode métallique inerte, recouverte d'un dépôt de Ni_2O_3 (électrode 2).

B1- quelle est la borne positive de l'accumulateur ?

B2- Ecrire les réactions d'électrodes et la réaction globale qui se produisent lorsque l'accumulateur débite.

B3- Montrer que la f.e.m est indépendante de la concentration en électrolyte et calculer sa valeur à 25 °C.

B4- Comment recharge-t-on un tel accumulateur ? Que se produit-il ?

B5- Sachant que l'accumulateur est scellé, existe-t-il une limite de tension à imposer lors de la recharge ? Pourquoi ?

B6- Etablir l'expression $E = f(T)$ reliant la f.e.m E à la température, T . Que peut-on conclure ?